

Walter Tausch

ÜBER DAS VERHALTEN DES
DIOXALATODIAQUOCHROMAT(III)IONS
IN SAURER LÖSUNG

Frankfurt am Main 1961

1962

ÜBER DAS VERHALTEN
DES DIOXALATODIAQUOCHROMAT(III)IONS
IN SAURER LÖSUNG.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main,
vorgelegt von
Walter Tausch
aus Teplitz-Schönau.
1961.

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main.



Dekan Prof.Dr.K.Egle
1. Gutachter Priv.Doiz.Dr.H.L.Schläfer
2. Gutachter Prof.Dr.H.Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung 30. Januar 1962

I. EINFÜHRUNG	Seite 5
II. QUALITATIVE UNTERSUCHUNG DES GLEICHGEWICHTS	9
1. Spektralphotometrische Messungen	9
2. Elektrophoretische Untersuchungen	15
3. Versuche mit Ionenaustauschern	17
4. Polarographische Untersuchungen	18
5. Zusammenfassung der Ergebnisse	21
III. ZUSAMMENSTELLUNG EINIGER ERGEBNISSE AUS DER LITERATUR	22
1. Zur Frage der Existenz von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	22
2. Zur Frage eines p_{H} -abhängigen Gleichgewichts zwischen $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ einerseits und $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und möglicherweise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und Crox_3^- andererseits	23
IV. QUANTITATIVE UNTERSUCHUNG DES GLEICHGEWICHTS	27
1. Bestimmung der Konzentrationen der im Gleichgewicht vorliegenden anionischen und kationischen Chromkomplexe	27
a. Anwendbarkeit des Ionenaustauschs im vorliegenden Fall	27
b. Ergebnisse	29
c. Diskussion der Ergebnisse	30
2. Berechnung des Spektrums von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	33
3. Bestimmung der Gleichgewichts- und der Dissoziationskonstanten	37
a. Allgemeine Formulierung der Gleichgewichts- und der Dissoziationskonstanten	37
b. Abschätzung der Dissoziationskonstanten der Oxalsäure $K_{1\text{C}}$ und $K_{2\text{C}}$, Bemerkung zu a_{H}	41
c. Abschätzung des Exponenten von a_{H}	43
d. Ergebnisse der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{C} und der Dissoziationskonstanten $K_{\text{C}}^{(\text{d})}$	44
4. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie, der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie	49
V. KINETIK DER GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG	52
1. Aufstellung des Zeitgesetzes und Integration	52
2. Diskussion des Zeitgesetzes	57
3. Korrektur des Zeitgesetzes	58
4. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	70
a. Ergebnisse der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{C}}(\text{g})$	70
b. Ergebnisse der Berechnung von k_{C}^-	71
c. Ergebnisse der Berechnung von k_{C}^+	74

5. Berechnung der Aktivierungsenergie, der Aktionskonstanten, der Aktivierungsentropie und der freien Aktivierungsenthalpie	Seite 74
VI. ZUSAMMENFASSUNG	80
VII. LITERATUR	83
ANHANG I. EXPERIMENTELLE ANGABEN	85
1. Ausgangssubstanzen und Reaktionsmedien	85
a. Präparation	85
b. Analytik	86
c. Reaktionsmedien	87
2. Spektralphotometrische Messungen	87
3. Elektrophoretische Untersuchungen	88
4. Versuche mit Ionenaustauschern	89
5. Polarographische Untersuchungen	91
II. BEISPIELE	92
1. Zu den Ionenaustauschversuchen	92
2. Ergebnisse der Berechnung von ξ_{ox} für einige Wellenlängen	92
3. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_c^-	94

I. EINFÜHRUNG.

Bekanntlich existiert das Dioxalatodiaquochromat(III)ion in zwei isomeren Formen¹⁾. Die trans-Verbindung lagert sich in Lösung praktisch vollständig in die cis-Form um^{2),3)}, und in einer früheren Untersuchung⁴⁾ konnte gezeigt werden, daß im Bereich $p_H = 0$ bis $p_H = 3$ diese Umlagerung p_H -abhängig ist. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion zu. Die Umlagerung ist, bezogen auf die Wasserstoffionenkonzentration, 1,5ter Ordnung. Die Isomerisierung erfolgt demnach wahrscheinlich über Zwischenkörper, deren Bildung von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Ionenstärke des Reaktionsmediums bestätigt⁵⁾.

Bei der spektralphotometrischen Verfolgung der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung wurde festgestellt, daß nach beendeter Isomerisierung saure Lösungen der Komplexverbindung optisch nicht stabil sind, sondern daß ihre Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit wieder absinkt, nachdem während der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung ein Extinktionsanstieg zu beobachten war. Das schließlich erreichte Endspektrum ist abhängig vom p_H -Wert des Reaktionsmediums. Es handelt sich bei der für den Extinktionsabfall verantwortlichen Reaktion offensichtlich um eine relativ langsame Gleichgewichtseinstellung, bei der mindestens ein Stoff entstehen muß, der sich in seinen Lichtabsorptionseigenschaften vom cis-Dioxalatodiaquochromat(III)ion unterscheidet. Die zum Erreichen des Gleichgewichts bei 20,0°C nötige Zeit liegt in der Größenordnung von 1000 Stunden.

Abb. 1 zeigt diesen Effekt am Beispiel einer 0,01 molaren, perchlorsauren Lösung von trans- $K[Crox_2(H_2O)_2] \cdot 3 H_2O$ mit dem p_H -Wert 0,08 und der Ionenstärke $\mu = 1$ bei einer Reaktionstemperatur von 20,0°C. Es ist die Extinktionsänderung dieser Lösung mit der Zeit bei den Wellenlängen 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ gezeichnet. Für den Bereich der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung wurde ein anderer Zeitmaßstab gewählt als für die anschließende langsame Gleichgewichtseinstellung.

Lösungen der cis-Verbindung zeigen ein völlig analoges Verhalten, abgesehen natürlich von dem in diesem Fall nicht auftretenden anfänglichen Extinktionsanstieg, der der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung entspricht.

In Abb. 2 ist die Änderung der Extinktion bei 420 m μ wiedergegeben, die man bei 20,0°C an Lösungen von cis- $K[Crox_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$, bzw. an Lösungen der trans-Verbindung nach Beendigung der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung, bei verschiedenen p_H -Werten beobachtet.

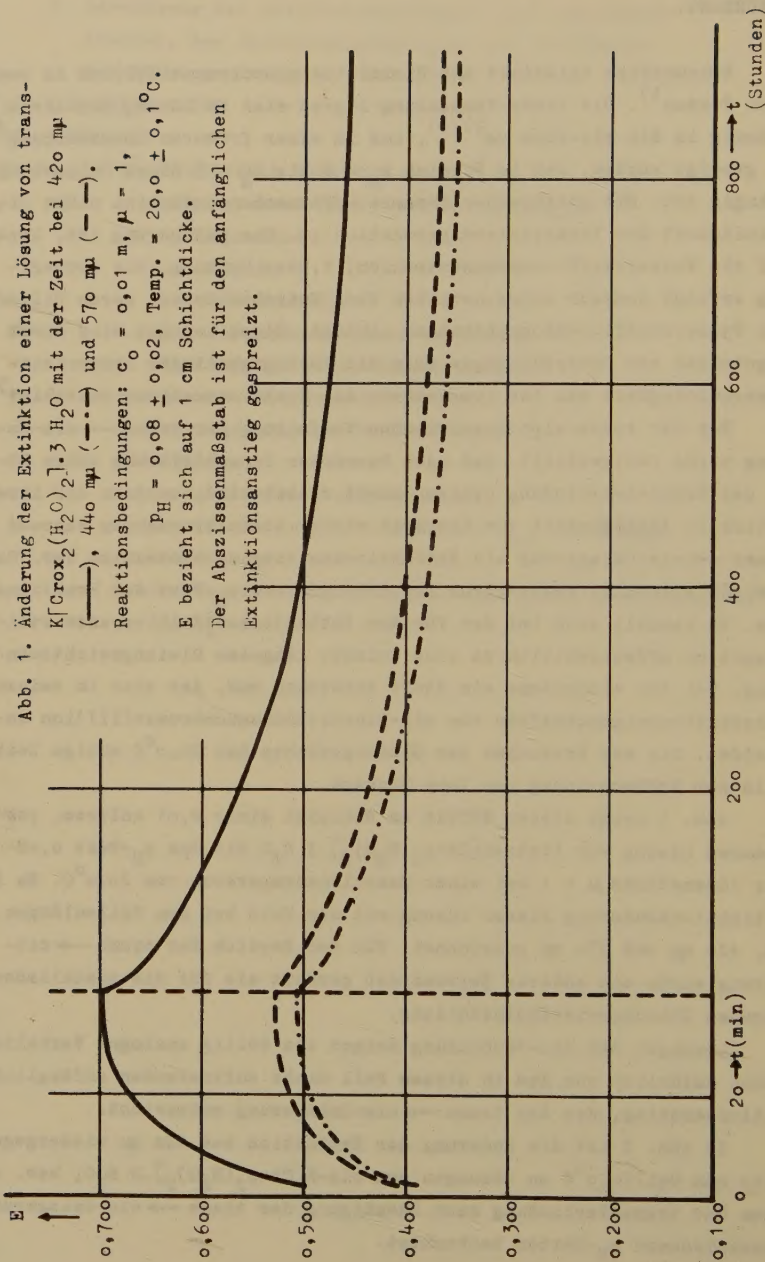
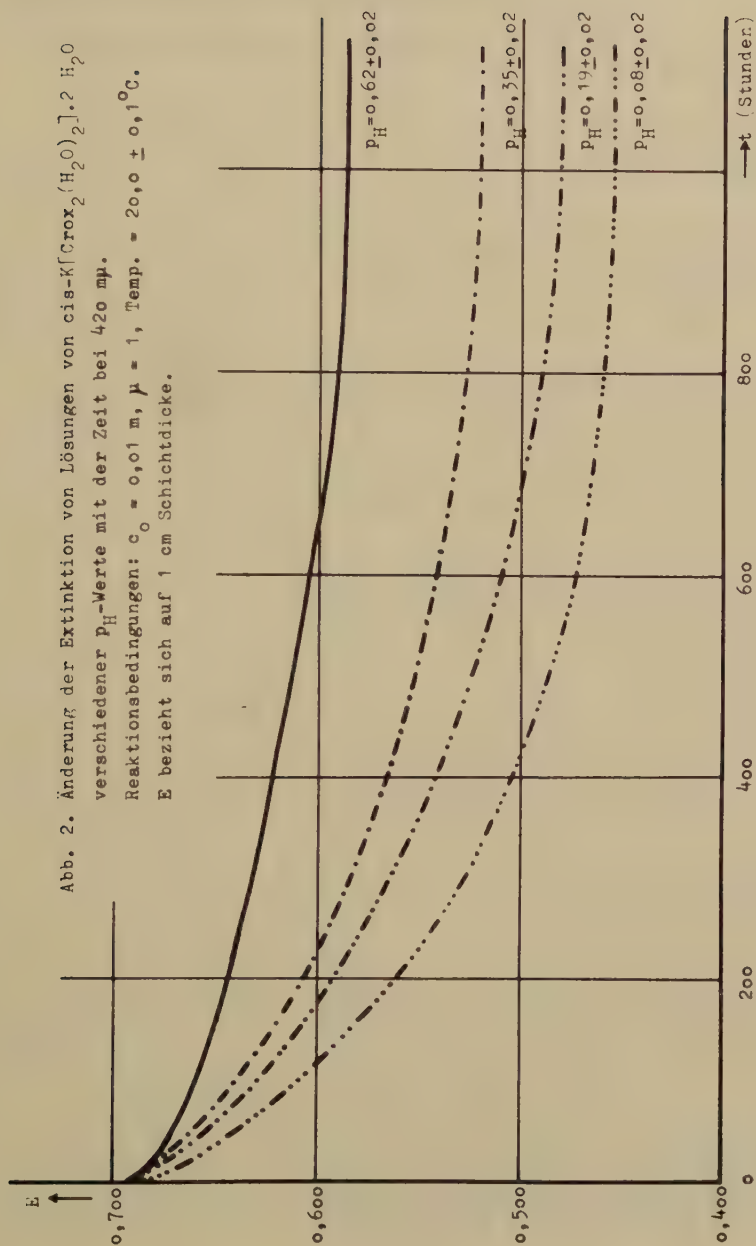


Abb. 2. Änderung der Extinktion von Lösungen von $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verschiedener p_{H} -Werte mit der Zeit bei 420 mp.
 Reaktionsbedingungen: $c_0 = 0,01 \text{ m}$, $\mu = 1$, Temp. = $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.
 E bezieht sich auf 1 cm Schichtdicke.



In der vorliegenden Untersuchung soll der Charakter der Reaktion geklärt werden, die den an sauren Lösungen von $\text{cis-CrOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ beobachteten Extinktionsabfall verursacht.

II. QUALITATIVE UNTERSUCHUNG DES GLEICHGEWICHTS.

II. 1. Spektralphotometrische Messungen.

Als erster Schritt zur Klärung der zur Diskussion stehenden Reaktion soll versucht werden, die am erreichten Endzustand beteiligten Stoffe zu identifizieren.

Wie bereits angedeutet, wurden die Spektren von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Lösungen verschiedener p_{H} -Werte gemessen, nachdem eine Extinktionsänderung mit der Zeit nicht mehr zu beobachten war. Abb. 3 zeigt diese Endspektren zusammen mit den Spektren von cis- und trans- $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$. Angaben zur Meßtechnik sind in Anhang I,2 zu finden.

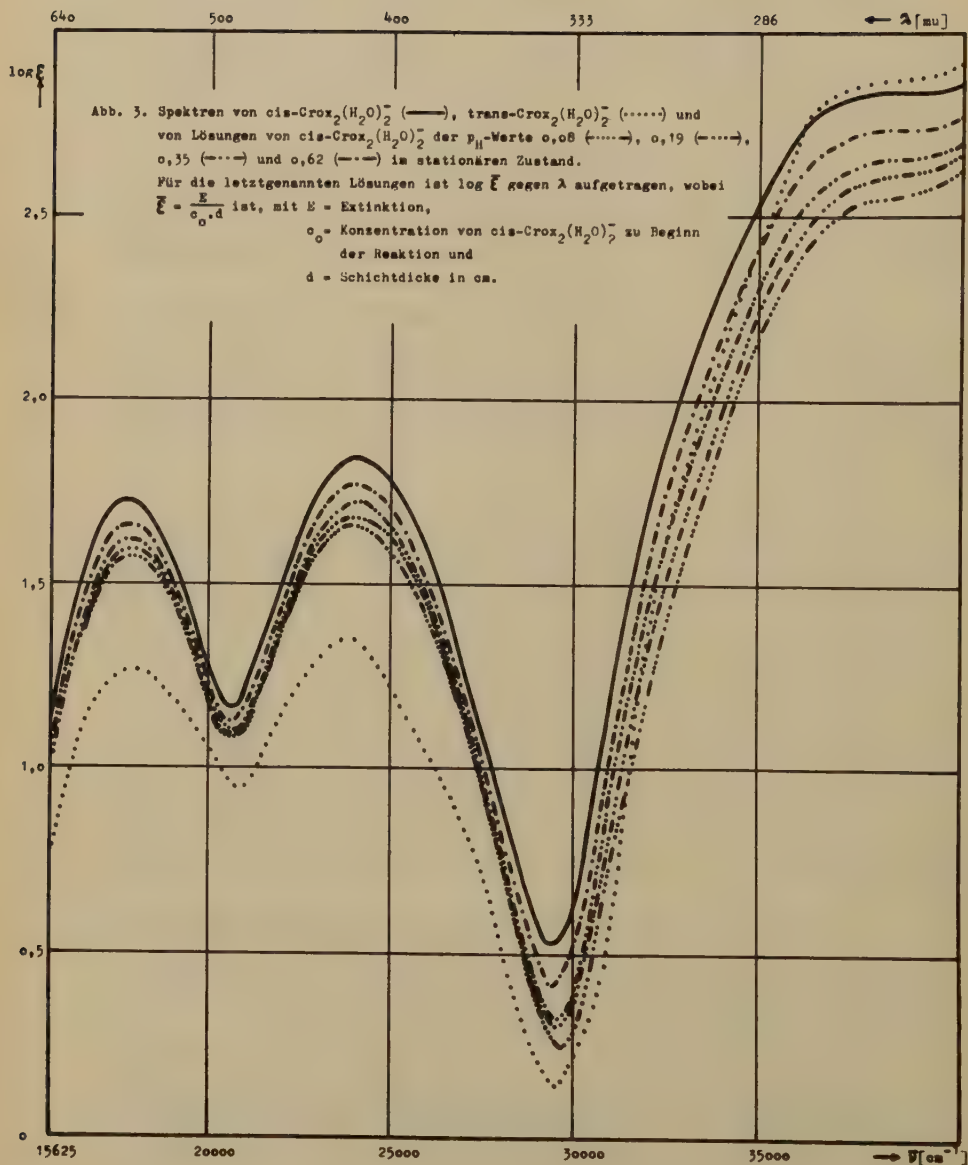
Man sieht, daß die Endspektren umso mehr vom Spektrum der cis-Verbindung abweichen, je saurer das Reaktionsmedium ist. In Abb. 3 sind die Endspektren von Lösungen gezeichnet, deren p_{H} -Werte zu Beginn der Reaktion 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 betrugen. Das Endspektrum einer Lösung des Anfangs- p_{H} -Wertes 0,94 ist ebenfalls noch deutlich gegen das Spektrum der cis-Verbindung verschoben.

Es sei nochmals betont, daß sich Lösungen von trans- $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ nach dem der trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung zugeschriebenen Extinktionsanstieg in ihrem Verhalten in keiner Weise von Lösungen der cis-Verbindung unterscheiden. In beiden Fällen beobachtet man nicht nur quantitative Übereinstimmung in der Änderung der Extinktion mit der Zeit und in den erhaltenen Endspektren, sondern auch in allen anderen im folgenden angegebenen Untersuchungsergebnissen. Es ist dies ein wesentlicher Hinweis dafür, daß in Lösungen, die ursprünglich trans- $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ enthielten, nach dem Extinktionsanstieg praktisch zu 100 % die cis-Verbindung vorliegt.

Bei Berücksichtigung der ursprünglichen Zusammensetzung der Reaktionslösungen kann man aus den in Abb. 3 zusammengestellten Spektren einige Schlüsse auf die im stationären Zustand vorliegenden Reaktionsprodukte ziehen.

Im Hinblick auf die p_{H} -Abhängigkeit der Endspektren kann angenommen werden, daß ein von der Wasserstoffionenkonzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen cis- $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und mindestens einem von diesem spektralphotometrisch unterscheidbaren Partner vorliegt.

Die Reversibilität der Gleichgewichtslage wurde durch Erhöhung des p_{H} -Wertes einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung vom p_{H} 0,19 durch vorsichtige Zugabe von konzentrierter Natronlauge bis p_{H} 0,35 geprüft. Als Folge davon wurde eine langsame Verschiebung des Spektrums der Lösung zu



höheren Extinktionswerten beobachtet. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung entspricht der Geschwindigkeit mit der die Extinktion einer frisch angesetzten Lösung von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zu tieferen Werten absinkt. Das durch die Erhöhung des p_H -Wertes schließlich erreichte Endspektrum entspricht, bei Berücksichtigung der durch die Zugabe der Natronlauge bedingten Verdünnung, dem Endspektrum, das für eine Lösung des gleichen p_H -Wertes bei normaler Einstellung des Endzustandes gemessen wird.

Nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung nur Na^+ , K^+ , H^+ , ClO_4^- und $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ vorliegen und das Perchloration allgemein nur eine sehr geringe Tendenz zur Komplexbildung aufweist (vergl. z.B. ⁶⁾; Angaben über die bekannten Perchloratkomplexe enthält ⁷⁾), d.h. eine Reaktion zwischen dem Komplexion und ClO_4^- unwahrscheinlich ist, sind nur relativ wenige grundsätzliche Möglichkeiten bezüglich der Art der bei der Gleichgewichtseinstellung gebildeten Reaktionspartner zu diskutieren.

Der Extinktionsabfall könnte z.B. durch die Bildung von Protonierungsprodukten des Komplexions verursacht werden. Damit wäre gleichzeitig die p_H -Abhängigkeit des Endzustands zu erklären.

Es ist aber anzunehmen, daß eine Protonenaddition sehr schnell erfolgt. Mindestens sollte sie schneller verlaufen als die beobachtete Gleichgewichtseinstellung, die sich bei $20,0^\circ\text{C}$ über etwa 1000 Stunden erstreckt. Außerdem erscheint es unwahrscheinlich, daß eine Protonenanlagerung im sichtbaren Spektralgebiet eine Veränderung der Absorptionseigenschaften in der beobachteten Größenordnung verursacht.

Es ist deshalb nicht anzunehmen, daß der Extinktionsabfall auf eine langsame Protonierung von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zurückzuführen ist.

Eine zweite Möglichkeit, die diskutiert werden muß, ist die Beteiligung von $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ am Gleichgewicht.

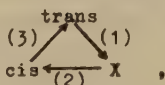
In Anlehnung an Angaben von J. MEISENHIMER ⁸⁾ wurde aus einer sauren ($\sim 3\%$ an HCl), 1 molaren Lösung von $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach mehrtägigem Stehen die trans -Verbindung in kristallisierter Form erhalten. Identifiziert wurde die Substanz außer durch Analysen durch einen Vergleich ihres Spektrums mit dem Spektrum des nach A. WERNER ¹⁾ erhaltenen $\text{trans-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (vergl. Anhang I, 1, a) und durch Vergleich der Veränderung dieser Spektren mit der Zeit.

Dieser experimentelle Befund, daß man nämlich unter bestimmten Bedingungen aus einer Lösung der cis -Verbindung die trans -Form isolieren kann, läßt vermuten, daß $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ am hier diskutierten Gleichgewicht beteiligt ist. Nachdem die trans -Verbindung schwächer absorbiert als die cis -Form, steht diese Annahme in Einklang mit dem beobachteten Extink-

tionsabfall.

Gegen das Auftreten der trans-Verbindung als Gleichgewichtspartner spricht allerdings die vergleichsweise schnelle und vollständige Umlagerung der trans- zur cis-Form. Man müßte annehmen, daß $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ sich in einer langsamen Reaktion teilweise zur trans-Form umlagert, während diese schnell und praktisch vollständig in die cis-Verbindung übergeht.

Dieser Widerspruch kann aber beseitigt werden durch Annahme eines Mechanismus der Art



d.h. eines Zirkulargleichgewichts (vergl.⁹⁾).

Wenn die Geschwindigkeitskonstanten von (1), (2) und (3) zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen, ist es denkbar, daß in einer Lösung der trans-Verbindung zunächst nach (1) und (2) die cis-Form gebildet wird, diese aber in einer vergleichsweise langsamen Reaktion (3) wieder $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zurückbildet. Insgesamt würde sich dann nach genügend langer Zeit ein Gleichgewicht zwischen $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, der cis-Verbindung und X einstellen, derart daß pro Zeiteinheit gleiche Mengen der drei Partner im Sinne der Reaktionspfeile reagieren. X könnte als Protonierungsprodukt der trans-Verbindung aufgefaßt werden.

Die Konsequenzen dieser Annahme brauchen aber hier nicht diskutiert werden. Es sprechen nämlich einige wesentliche Gründe gegen das Vorliegen merklicher Mengen von $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ im Gleichgewicht.

Nach A. WERNER¹⁾ wird aus einer Lösung von $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ durch Zugabe von NH_4OH oder NaOH ein brauner Niederschlag erhalten. Die untersuchten Gleichgewichtslösungen geben dagegen weder mit NH_4OH noch mit NaOH einen Niederschlag. Sie werden vielmehr grün, ein Verhalten, das nach A. WERNER die cis-Verbindung zeigt.

Die Gleichgewichtslage verschiebt sich, wie bereits erwähnt, mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration derart, daß sich das Gleichgewichtsspektrum dem Spektrum der cis-Verbindung nähert. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung sollte, wenn $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ der Gleichgewichtspartner der cis-Verbindung ist, von der Größenordnung der Geschwindigkeit der trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung sein. Tatsächlich beobachtet man aber eine wesentlich kleinere Geschwindigkeit, die der Geschwindigkeit entspricht, mit der die Extinktion einer frisch angesetzten Lösung von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ absinkt.

Schließlich ist der für die $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung festgestellte isosbestische Punkt bei 276 μ bei Vergleich des Spektrums der cis -Verbindung mit den Spektren der im Gleichgewicht befindlichen Lösungen nicht zu finden (siehe Abb. 3, zur Ermittlung des isosbestischen Punktes vergl. Anhang I,2).

Aus diesen Gründen kann $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ nicht maßgeblich an den beobachteten Extinktionsabfall verursachenden Reaktion beteiligt sein. Die Tatsache, daß aus einer relativ konzentrierten sauren Lösung von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ die trans -Verbindung auskristallisiert, wenn man die Lösung langsam eindunsten läßt, kann man im Hinblick auf deren vergleichsweise geringe Löslichkeit durch ein praktisch vollständig auf Seiten der cis -Verbindung liegendes Gleichgewicht



erklären, das infolge des Auskristallisierens der trans -Verbindung immer wieder nach rechts verschoben wird. Analytisch erfaßbare Mengen der trans -Verbindung müssen deshalb nicht in den hier untersuchten Gleichgewichtslösungen vorliegen.

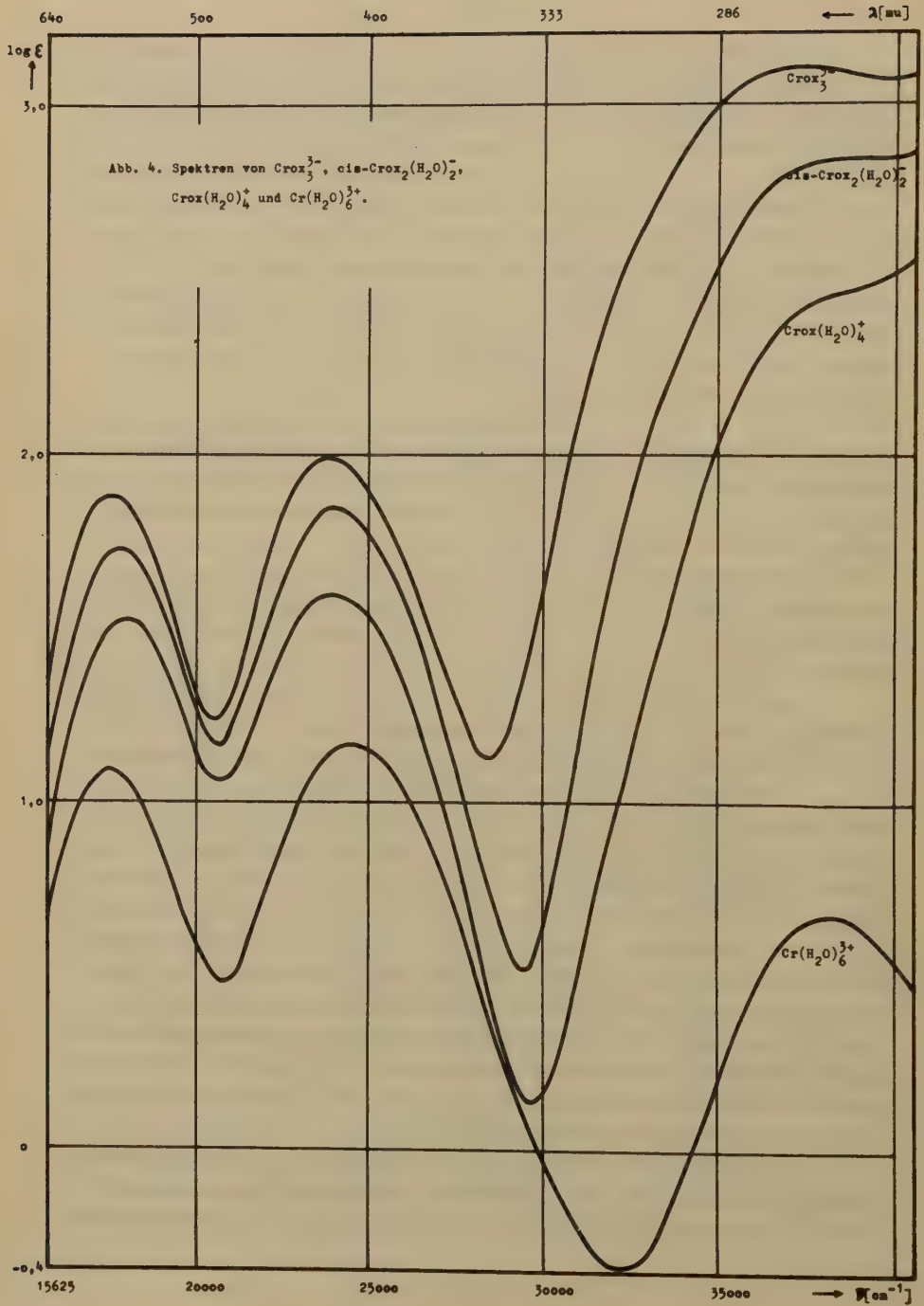
Als dritte Möglichkeit einer Interpretation der beobachteten Gleichgewichtseinstellung bleibt die Bildung von Produkten zu diskutieren, die sich in ihrem Oxalatgehalt vom Dioxalatodiaquo-chromat(III)ion unterscheiden.

Man muß demnach eine mögliche Beteiligung von Crox_3^{3-} , $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ neben $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ am Gleichgewicht prüfen. Außerdem muß mit dem Auftreten von freier Oxalsäure bzw. von Oxalationen gerechnet werden.

Letztere konnten in den Gleichgewichtslösungen nach Zusatz von Ammoniumacetat und vorsichtiger Zugabe von Natronlauge bis etwa pH 5 mit Calciumchlorid nachgewiesen werden. In einer frisch angesetzten Lösung von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ wird dagegen auf diese Weise kein ungebundenes Oxalat gefunden (vergl. Anhang I,4).

Die Spektren der oben als mögliche Gleichgewichtspartner genannten Ionen sind in Abb. 4 zusammengestellt (vergl. Anhang I,2). Die Angabe des Spektrums von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ist ein Vorgriff. Die Einbeziehung dieses Ions in obige Aufstellung erfolgt zunächst nur aus Gründen der Vollständigkeit, nachdem bisher keine sicheren Hinweise für seine Existenz bekannt sind. In einem der folgenden Abschnitte wird gezeigt, auf welche Weise das Spektrum des Monoxalatoions erhalten wurde.

Nach Abb. 4 ist es möglich, daß der beobachtete Extinktionsabfall durch eine Aufspaltung des $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ in $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ oder bzw. und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und in $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ verursacht wird, eventuell unter teilweiser Bildung



von Crox_3^{3-} .

Das in den Gleichgewichtslösungen nachgewiesene nicht komplex gebundene Oxalat ist ein wesentlicher Hinweis dafür, daß am Gleichgewicht Ionen beteiligt sind, die weniger Oxalat enthalten als $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

II. 2. Elektrophoretische Untersuchungen.

Nachdem die als mögliche Gleichgewichtspartner ins Auge gefaßten Ionen alle anders geladen sind als $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, wurde versucht, Hinweise auf die Natur der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe durch elektrophoretische Untersuchungen einer Gleichgewichtslösung zu erhalten.

Da die Gleichgewichtslage umso mehr zu Gunsten der interessierenden unbekannten Produkte verschoben ist, je saurer das Reaktionsmedium ist, wurde eine Lösung mit einem Anfangs- p_{H} -Wert ($= p_{\text{H}}^0$) von 0,08 untersucht.

Neben der Gleichgewichtslösung wurden zum Vergleich frisch angesetzte Lösungen der Ionen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, Crox_3^{3-} und die von R.E.HAMM und R.E.DAVIS¹⁰⁾ angegebene äquimolare, gealterte Lösung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ der Elektrophorese unterzogen (vergl. Anhang I, 3). HAMM und DAVIS nehmen an, daß in der letztgenannten Lösung das Mono-oxalatotetraquochromat(III)ion vorliegt.

Abb. 5 zeigt schematisch das Ergebnis. Die Striche markieren den am weitesten von der Startlinie entfernten Rand der Zone.

Für die Gleichgewichtslösung treten im Pherogramm zwei Zonen auf, die im elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtung wandern. Im Gleichgewichtszustand liegt also ein Chrom enthaltendes Kation und ein Chrom enthaltendes Anion vor. Durch Vergleich mit dem Ergebnis für die frisch angesetzte $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Lösung stellt man fest, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der zur Anode wandernden Zone etwas geringer ist als die Geschwindigkeit der für $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ charakteristischen Zone. Inwieweit dieser relativ kleinen Differenz eine reale Bedeutung zukommt, wurde nicht untersucht. Die aus der Annahme, daß die für die Gleichgewichtslösung gefundene anionische Zone dem $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ion zuzuschreiben ist, gezogenen Schlüsse, wurden im weiteren Verlauf der Untersuchung bestätigt.

Die zur Kathode wandernde Zone ist etwa identisch mit der ersten der für die HAMMsche Lösung erhaltenen kationischen Zonen.

Nachdem diese Zone einem positiv geladenen Ion zuzuordnen ist, dieses aber, wie aus einem Vergleich mit der dem $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ entsprechenden

Anode

Startlinie

Kathode

- Abb. 5. Pherogramm folgender Lösungen:
- a) 0,01m $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, p_{H} 1,97
 - b) 0,01m $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
nach Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ\text{C}$, p_{H}^0 0,08
 - c) 0,01m $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
frisch angesetzt, p_{H} 1,97
 - d) 0,01m $\text{K}_3[\text{Crox}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, p_{H} 1,97
 - e) HAMMsche Lösung (Anhang I,3)

Zone folgt, kaum als $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ anzusprechen ist, erscheint die Annahme wahrscheinlich, daß in der Gleichgewichtslösung und in der HAMMSchen Lösung $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ vorliegt. Neben den Ergebnissen, die von HAMM und DAVIS für die von ihnen untersuchte Lösung erhalten wurden, spricht dafür auch die, verglichen mit der $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Zone, geringere Wanderungsgeschwindigkeit, die auf eine niedrigere positive Ladung hinweist.

Die Beteiligung von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ am Gleichgewicht ist nach den Ergebnissen der elektrophoretischen Untersuchung nicht anzunehmen.

Eine dem Crox_3^- entsprechende Zone konnte für die Gleichgewichtslösung nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Am Rande sei bemerkt, daß die HAMMSche Lösung neben der dem Mono-oxalatoion zugeordneten Zone noch zwei weitere liefert, die nach Vergleich mit den Zonen der mitgelaufenen Testlösungen den Ionen $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ zuzuschreiben sind. In der von HAMM und DAVIS angegebenen Lösung liegt demnach neben $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ anscheinend auch nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ vor.

Als Ergebnis der elektrophoretischen Untersuchung kann man feststellen, daß in gealterten sauren Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ neben diesem Ion ein Chrom enthaltendes Kation vorliegt, das mit großer Wahrscheinlichkeit einfach positiv geladen ist und als $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ angesprochen werden kann.

Einzelheiten zur Durchführung der Untersuchungen, deren Ergebnisse hier besprochen wurden, sind in Anhang I,3 zu finden.

II. 3. Versuche mit Ionenaustauschern (vergl. auch IV.1).

Zur Bestätigung der Ergebnisse der Elektrophorese wurden Versuche mit Ionenaustauschern durchgeführt. In Anhang I,4 sind nähere Angaben zur experimentellen Methodik gemacht.

Während nach K.H.GUSTAVSON¹¹⁾ und nach eigenen Versuchen Kationenaustauschersäulen frisch angesetzte Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ungehindert passieren lassen und man im Eluat kein Chrom finden kann, adsorbieren sie aus Gleichgewichtslösungen einen Teil der vorliegenden, Chrom enthaltenden Komplexionen. Nach dem Auswaschen kann man im Eluat einwandfrei Chrom durch alkalische Oxydation mit Perhydrol nachweisen.

Außerdem ist im Kationenaustauscherdurchlauf der Gleichgewichtslösung neben komplex gebundenem Oxalat auch freies Oxalat nachweisbar (vergl. Anhang I,4).

Dementsprechend wird durch Anionenaustausch aus einer frisch angesetzten Lösung von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ Chrom vollständig entfernt. Bei gleichen Austauschbedingungen ist dies für eine Lösung im Gleichgewichtszustand nicht der Fall.

Die quantitative Auswertung dieser Ergebnisse ist einem der folgenden Abschnitte vorbehalten. Hier soll nur festgestellt werden, daß durch Ionenaustausch qualitativ in der Gleichgewichtslösung neben negativ geladenen Chromkomplexen auch positiv geladene nachgewiesen werden können. Außerdem liegt nicht komplex gebundenes Oxalat vor.

Testversuche mit frisch angesetzten Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zeigen, daß die in der Gleichgewichtslösung nachgewiesenen kationischen Chromkomplexe nicht Produkte eines schnell sich einstellenden Gleichgewichts sind.

II. 4. Polarographische Untersuchungen.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß die folgenden Angaben nur als Ergebnisse einer vorläufigen, relativ groben Untersuchung zu betrachten sind.

Abb. 6 zeigt das Polarogramm einer Gleichgewichtslösung der Anfangskonzentration $0,01 \text{ M}$ an $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ mit einem p_H -Wert von $0,08$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung und einer Ionenstärke $\mu = 1$. Das Gleichgewicht wurde bei $20,0^\circ\text{C}$ eingestellt. Zur Aufnahme des Polarogramms wurde diese Lösung nach Erreichen des stationären Zustands $1:10$ verdünnt. Das Polarogramm wurde in einem Spannungsbereich von 0 V bis $-1,2 \text{ V}$ gegen die Ag/AgCl -Bezugselektrode gemessen. Einzelheiten zur Messung sind in Anhang I,5 nachzulesen.

Man erhält drei Stufen bei etwa $-0,12 \text{ V}$, $-0,40 \text{ V}$ und $-1,03 \text{ V}$.

Eine frisch angesetzte $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Lösung liefert unter den gleichen Bedingungen im angegebenen Spannungsbereich nur eine Welle bei $-0,40 \text{ V}$. Die im Polarogramm der Gleichgewichtslösung bei dieser Spannung gefundene Stufe ist demnach dem $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zuzuschreiben.

Die beiden anderen Stufen zeigen, daß in der Gleichgewichtslösung neben $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ entweder noch ein durch zwei Wellen charakterisierter Depolarisator vorliegt, oder aber zwei, die je eine Welle verursachen.

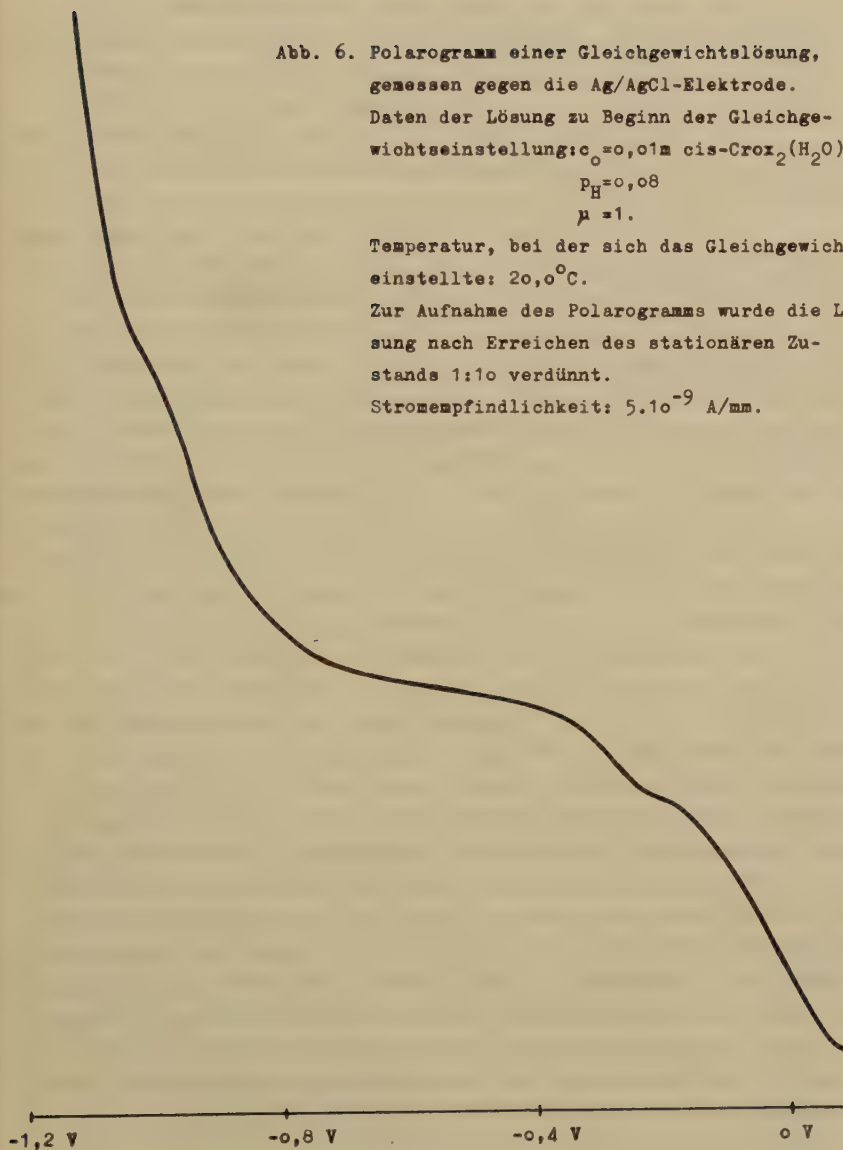
Die bei $-1,03 \text{ V}$ erhaltene Welle rührt wahrscheinlich von freier Oxalsäure her, nachdem eine $0,001 \text{ M}$ Lösung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom p_H 4 und der Ionenstärke $\mu = 0,1$ ebenfalls eine Welle bei $-1,03 \text{ V}$ zeigt. Außerdem ist

Abb. 6. Polarogramm einer Gleichgewichtslösung,
gemessen gegen die Ag/AgCl-Elektrode.
Daten der Lösung zu Beginn der Gleichge-
wichtseinstellung: $c_0 = 0,01\text{m}$ cis-Crox₂(H₂O)₂⁻
 $p_H = 0,08$
 $\mu = 1$.

Temperatur, bei der sich das Gleichgewicht
einstellte: 20,0°C.

Zur Aufnahme des Polarogramms wurde die Lö-
sung nach Erreichen des stationären Zu-
stands 1:10 verdünnt.

Stromempfindlichkeit: $5 \cdot 10^{-9}$ A/mm.



als Abscheidungspotential für $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bei J.HEYROVSKÝ¹²⁾ -1,07 V angegeben, gemessen gegen die 1 n Kalomelektrode in einer 0,1 n KCl-0,01 n HCl-Lösung. Berücksichtigt man die verschiedenen Bezugselektroden, so sind die beiden Werte identisch. Die Methode zur Bestimmung des von HEYROVSKÝ zitierten Wertes weicht allerdings von der hier benutzten üblichen Methode etwas ab.

Damit läßt die bei -0,12 V liegende Welle auf einen dritten Depolarisator schließen. Nach der Zusammensetzung der Lösung kann dieser dritte Depolarisator nur ein Chromkomplexion sein.

Nachdem im allgemeinen die Reduktionspotentiale von Metallionen, die in Lösung als Aquoionen vorliegen, bei zunehmender Komplexbildung mit anderen Liganden zu negativeren Potentialen verschoben werden (vergl.⁶⁾), ist es wahrscheinlich, daß die Welle bei -0,12 V ein weniger Oxalat enthaltendes Komplexion charakterisiert als die Welle bei -0,40 V, die dem $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ entspricht. Das Polarogramm einer Lösung von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ vom p_{H} 1 und der Ionenstärke $\mu = 0,1$ zeigt zwischen 0 V und -1,2 V keine polarographische Stufe. Damit erscheint es plausibel, die Welle bei -0,12 V auf die Anwesenheit von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ in der Gleichgewichtslösung zurückzuführen.

Es sei erwähnt, daß die $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Welle p_{H} -abhängig ist. Eine frisch angesetzte Dioxalatodiaquochromatlösung vom p_{H} 4, $\mu = 0,1$, zeigt eine Welle bei -1,06 V, gemessen gegen die Ag/AgCl-Elektrode. Bei p_{H} 1 erhält man dagegen, wie schon festgestellt, eine Welle bei -0,40 V.

Die dem $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zuzuordnende Welle dürfte in ähnlicher Weise vom p_{H} -Wert abhängen. HAMM gibt für dieses Ion in einer Lösung vom p_{H} 5,09 eine Welle bei -1,15 V an¹⁰⁾, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Die Differenz zwischen dieser Angabe und dem Potential, das im Polarogramm der Gleichgewichtslösung, aufgenommen bei p_{H} 1, dem $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zugeschrieben wurde, könnte erklärt werden durch eine Verschiebung der Stufe zu negativeren Potentialen bei Erhöhung des p_{H} -Wertes der Lösung.

Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchung zeigen, daß in der Gleichgewichtslösung neben $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ entweder noch ein durch zwei Stufen charakterisierter Depolarisator vorliegt, oder aber zwei, die je eine Welle verursachen. Die zweite Möglichkeit erscheint wahrscheinlicher, weil die Stufe bei -1,03 V durch die Annahme von nicht gebundener Oxalsäure in der Gleichgewichtslösung erklärt werden kann. Die bei -0,12 V liegende Stufe deutet damit auf ein zweites Chromkomplexion hin, und es erscheint plausibel, diese Stufe dem $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zuzuordnen.

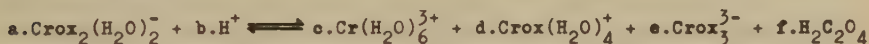
II. 5. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die beschriebenen qualitativen Untersuchungen zeigen, daß der an sauren Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ beobachtete Extinktionsabfall durch eine, verglichen mit der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung langsame Reaktion verursacht wird, die zu einem Gleichgewicht zwischen $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und sehr wahrscheinlich $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ führt. Diese Annahme stützt sich vor allem auf den qualitativen Nachweis von freier Oxalsäure in den Gleichgewichtslösungen und auf die Ergebnisse der Elektrophorese und der Ionenaustauschversuche.

Analytisch erfaßbare Mengen von $\text{trans-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ liegen in den Gleichgewichtslösungen nicht vor.

Eine Interpretation der zum Gleichgewicht führenden Reaktion als langsame Protonierung von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ist unwahrscheinlich.

Für die Existenz von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und Crox_3^{3-} in den Gleichgewichtslösungen liegen keine Hinweise vor. Trotzdem soll ihre Beteiligung an hier untersuchten Gleichgewicht noch nicht ausgeschlossen werden, so daß dieses vorläufig als



formuliert wird.

III. ZUSAMMENSTELLUNG EINIGER ERGEBNISSE AUS DER LITERATUR.

III. 1. Zur Frage der Existenz von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$.

Schon von W.LAPRAIK¹³⁾ und ergänzend von F.ULFFERS¹⁴⁾ wird berichtet, daß man aus Chromhydroxyd und konzentrierter Oxalsäurelösung eine sirupöse Verbindung mit charakteristischem Spektrum erhält, daß diese Verbindung nach Erwärmen mit etwas Oxalsäure ein vom ersten Spektrum verschiedenes Spektrum liefert und daß man durch anhaltendes Erwärmen, gegebenenfalls mit einem weiteren Zusatz von Oxalsäure, ein drittes Spektrum erhält. ULFFERS ordnet diese Spektren einer Monoxalato-, einer Dioxalato- und einer Trioxalatoverbindung des Chroms zu, vermerkt dabei aber, daß die Monoxalatoverbindung wahrscheinlich über 16°C unbeständig ist und die das erste Spektrum liefernde Lösung die Monoxalato- und die Dioxalatoverbindung gemischt enthält.

Dieser erste Hinweis auf eine Chrommonoxalatoverbindung darf allerdings wegen der mangelhaften experimentellen Angaben nicht zu hoch bewertet werden.

N.K.DUTT und B.SUR¹⁵⁾ stellen in einer Veröffentlichung über die Zersetzung von Trioxalatokomplexen unter der Einwirkung von Säuren zwar die Existenz einer Aluminiummonoxalatoverbindung fest, für das Auftreten einer entsprechenden Chromverbindung finden sie aber zwischen $p_{\text{H}} 0,875$ und $p_{\text{H}} 3,28$ keine Anhaltspunkte. Sie bezeichnen deshalb das $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ion als sehr stabil auch in Gegenwart von relativ viel Säure.

Im selben Sinn äußern sich G.E.CUNNINGHAM, R.W.BURLEY und M.T.FRIEND³⁾, die Lösungen von $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als optisch stabil bezeichnen.

Dagegen erhält man nach A.WERNER¹⁾ aus einer Lösung von $\text{cis-NH}_4[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die zwei Tage sich selbst überlassen wird, mit BaCl_2 einen blauen Niederschlag. Die frische Lösung der Komplexverbindung zeigt nach BaCl_2 -Zusatz dagegen keine Fällung. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß das $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ion irgendwelchen Veränderungen unterliegt.

A.WERNER beschreibt auch Monoxalatoverbindungen des Chroms¹⁶⁾, allerdings nicht mit H_2O sondern mit NH_3 und Äthylendiamin als zweitem Liganden, also $[\text{Crox}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ und $[\text{Croxen}_2]\text{X}$. Das $\text{Crox}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ion zersetzt sich bei längerem Erhitzen unter NH_3 -Entwicklung. Durch Säurezusatz wird diese Zersetzung verzögert, d.h. die Stabilität des Monoxalatoions vergrößert.

Bei einer polarographischen Untersuchung der Reaktion zwischen

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ geben R.E.HAMM und R.E.DAVIS¹⁰⁾ für äquimolare Ausgangsmengen der beiden Ionen ein Gleichgewicht zwischen $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^\circ$ als Endzustand an. Überschuß von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ hat Weiterreaktion zu $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zur Folge. Zur Erklärung der Ergebnisse konduktometrischer Titrations nehmen die Autoren die Bildung von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ als Assoziationsprodukt von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ mit lockerer Bindung an. Für die Lösung eines von A.WYROUBOFF¹⁷⁾ angegebenen silbergrauen Salzes, $\text{Cr}_2\text{ox}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, und für die Lösungen einiger aus diesem erhaltenen Substanzen bekommen HAMM und DAVIS Polarogramme, aus denen ebenfalls auf die Existenz des Mono-oxalatotetraquochromat(III)ions zu schließen ist.

Aus den Ergebnissen konduktometrischer Untersuchungen schließt auch S.G.SHUTTLEWORTH¹⁸⁾ auf die Existenz von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ neben $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

J.I.AZNAREZ und J.B.V.RAGA¹⁹⁾ nehmen zur Erklärung der Reaktion zwischen Lösungen von CrO_3 und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit Konzentrationen im molaren Verhältnis 1:2 ebenfalls die Bildung des $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Ions an, das nach diesen Autoren hitzebeständig sein soll und mit einem Überschuß von Oxalsäure zu $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ weiterreagiert.

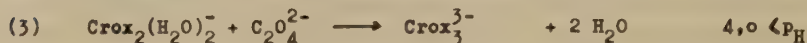
Aus Analogiegründen ist schließlich noch die Reaktion zwischen äquimolaren Lösungen von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und Malonat interessant. Nach R.E.HAMM und R.H.PERKINS²⁰⁾ ist auch hier die Monoacidotetraquoverbindung nachzuweisen und zwar nicht nur auf polarographischem Wege, sondern auch mit Hilfe spektralphotometrischer Messungen unter Anwendung der Methode der kontinuierlichen Veränderungen (vergl.^{21),22)}, sowie⁶⁾).

Diese kurze Zusammenstellung zeigt, daß schon um die Jahrhundertwende angenommen wurde, daß das $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Ion unter bestimmten Bedingungen in Lösung existiert. In neuerer Zeit kommen verschiedene Autoren zu der gleichen Annahme. Andererseits wird festgestellt, daß das $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ion in Lösung stabil ist und daß keine Hinweise für eine Abdissoziation von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gefunden werden. Die Isolierung einer Chrommonoxalatotetraquoverbindung in Substanz ist offensichtlich bisher nicht gelungen.

III. 2. Zur Frage eines p_{H} -abhängigen Gleichgewichts zwischen $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ einerseits und $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und möglicherweise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und Crox_3^{3-} andererseits.

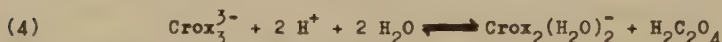
Wie schon erwähnt, untersuchten R.E.HAMM und R.E.DAVIS¹⁰⁾ und in einer weiteren Arbeit R.E.HAMM und R.H.PERKINS²⁰⁾ mit Hilfe polarographischer, konduktometrischer und spektralphotometrischer Methoden die Reak-

tion zwischen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der Ausgangslösung konnten in den angegebenen p_{H} -Bereichen folgende drei Reaktionen festgestellt werden:



(1) und (2) verlaufen über Zwischenkörper. In den angegebenen p_{H} -Bereichen laufen alle drei Reaktionen praktisch vollständig nach rechts ab, so daß die in einer Lösung von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gebildeten Produkte vom molaren Verhältnis der beiden Ausgangssubstanzen abhängen.

N.K.DUTT und B.SUR¹⁵⁾ untersuchten die in Lösungen von Chromoxalatokomplexen vorliegenden Verhältnisse ausgehend vom Crox_3^{3-} -Ion. Im Bereich $0,875 < p_{\text{H}} < 3,28$ finden sie bei 32°C ein Gleichgewicht



mit der Dissoziationskonstanten

$$K = \frac{c_{\text{ox}_2} \cdot c_{\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_3}} = 3,36 \cdot 10^{-6}$$

mit c_{ox_2} = Gleichgewichtskonzentration von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$,

$c_{\text{C}_2\text{O}_4}$ = Gleichgewichtskonzentration von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und

c_{ox_3} = Gleichgewichtskonzentration von Crox_3^{3-} .

Eine Zersetzung des nach (4) gebildeten $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ions konnte nicht festgestellt werden.

K.V.KRISHNAMURTY und G.M.HARRIS²³⁾ finden bei Untersuchungen über den $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Austausch bei Chromoxalatokomplexen mit Hilfe von radioaktiv markiertem Oxalat für die Gleichgewichtskonstante der Aquotisierung von Crox_3^{3-} bei $p_{\text{H}} 3$ einen Wert von

$$K = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 75^\circ\text{C}.$$

Mit der plausiblen Annahme, daß die Reaktionswärme etwa 20 Kcal pro Mol beträgt, ist dieser Wert in Übereinstimmung mit der von DUTT und Sur angegebenen Gleichgewichtskonstanten.

Einen weiteren Hinweis bezüglich der Stabilität des $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -

Ions findet man bei H.L.SCHLÄFER in einer Untersuchung zur Aquotisierung des Dioxalatomononäthylendiaminchrom(III)ions²⁴⁾. Diese Reaktion verläuft bei p_H -Werten < 3 quantitativ zum Dioxalatodiaquo-chrom(III)ion, das seinerseits nicht weiter aquotisieren soll.

Nach den zitierten Veröffentlichungen liegt in Lösungen von $Cr(H_2O)_6^{3+}$ und $C_2O_4^{2-}$ nach Gleichgewichtseinstellung bei p_H -Werten von etwa 4 und darüber $Crox_3^{3-}$ vor, eine genügend große Oxalatkonzentration vorausgesetzt. Bei p_H -Werten unter 4 verschiebt sich das Gleichgewicht derart, daß mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration die Existenz des Dioxalatoions auch in Gegenwart freier Oxalsäure zunehmend begünstigt wird.

$Crox(H_2O)_4^+$ existiert im p_H -Bereich $4,42 < p_H < 5,71$ nur, wenn die vorhandene Oxalatmenge nicht ausreicht, um das gesamte vorliegende Chrom in $Crox_3^{3-}$ bzw. $Crox_2(H_2O)_2^-$ überzuführen. Für Lösungen mit p_H -Werten zwischen 0,875 und 3,28 kann dasselbe angenommen werden. $Crox_2(H_2O)_2^-$ sollte also in Lösungen von $p_H \geq 0,875$ kein Oxalat abspalten.

Bei Gegenwart von freier Oxalsäure ist im genannten p_H -Bereich nach beendeter Reaktion $Cr(H_2O)_6^{3+}$ nicht zu finden.

Nachdem sich das Gleichgewicht (4) mit abnehmendem p_H -Wert der Lösung zugunsten des $Crox_2(H_2O)_2^-$ -Ions verschiebt, bzw. die gerichtete Reaktion (3) in ein p_H -abhängiges Gleichgewicht übergeht, erscheint es möglich, daß bei p_H -Werten unter 0,875, d.h. bei Wasserstoffionenkonzentrationen, bei denen sich das in der vorliegenden Untersuchung beobachtete Gleichgewicht einstellt, die gerichtete Reaktion (2) ebenfalls zu einem p_H -abhängigen Gleichgewicht wird, das umso mehr auf Seiten des $Crox(H_2O)_4^+$ liegt, je saurer die Lösung ist. In diese Richtung zeigt auch die zitierte Beobachtung von A.WERNER, daß die Stabilität eines anderen Monoxalatochromions, nämlich von $Crox(NH_3)_4^+$, durch Säurezusatz erhöht wird.

Im Hinblick auf den p_H -Bereich, in dem sich das hier untersuchte Gleichgewicht bemerkbar macht, erscheint es unwahrscheinlich, daß $Crox_3^{3-}$ an diesem Gleichgewicht beteiligt ist.

Dagegen ist eine Beteiligung von $Cr(H_2O)_6^{3+}$ nicht ohne weiteres auszuschließen. Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß in stark saurer Lösung auch die Reaktion (1) in ein Gleichgewicht übergeht.

Ähnliche Verhältnisse, wie die für Chromoxalatokomplexe vermuteten, konnten übrigens bei den Oxalatokomplexen anderer dreiwertiger Metalle, nämlich $Al(III)$ ^{15), 42), 43)}, $Fe(III)$ ^{39), 40), 41)} und $Mn(III)$ ^{36), 37), 38)} nachgewiesen werden.

A.K.BABKO und L.I.DUBOVENKO⁴⁰⁾ fanden z.B. bei der Untersuchung von Lösungen der Oxalatokomplexe des $Fe(III)$, daß bei $p_H \leq 1$ hauptsächlich

Feox^+ vorliegt, während bei p_H 2,5 Feox_2^- überwiegt. Bei höheren p_H -Werten ist das Trioxalatoion Feox_3^{3-} begünstigt, wenn die Oxalatkonzentration genügend hoch ist.

Man kann daraus zwar nicht auf das Verhalten der Chromkomplexe schließen. Die nach den Ergebnissen der qualitativen Untersuchungen vorgeschlagene Interpretation des beobachteten Gleichgewichts gewinnt aber an Wahrscheinlichkeit durch die Analogie mit den für die Oxalatokomplexe anderer dreiwertiger Metallionen gemachten Beobachtungen.

IV. QUANTITATIVE UNTERSUCHUNG DES GLEICHGEWICHTS.

IV. 1. Bestimmung der Konzentrationen der im Gleichgewicht vorliegenden anionischen und kationischen Chromkomplexe.

IV. 1. a. Anwendbarkeit des Ionenaustauschs im vorliegenden Fall.

Die qualitativen Untersuchungen (Elektrophorese, Ionenaustausch) zeigen, daß die Gleichgewichtslösungen gegensätzlich geladene Chromkomplexionen enthalten. Es ist naheliegend, zu versuchen, die Gesamtkonzentration aller am Gleichgewicht beteiligten anionischen Chromkomplexe und die Gesamtkonzentration der kationischen Chromkomplexe mit Hilfe von Ionenaustauschern zu bestimmen.

Nachdem aber die Gleichgewichtslage durch Ionenaustausch gestört wird, ist zunächst zu überlegen, wieweit die zu erwartenden Ergebnisse den tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen.

Es ist die Störung von zwei Gleichgewichten zu diskutieren.

Erstens wird das Komplexbildungsgleichgewicht



beeinflusst. Im allgemeinen liegt aber das Bildungsgleichgewicht der Chromkomplexionen praktisch vollständig auf Seiten des Komplexes und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist bei 20,0°C so klein, daß während der relativ kurzen, zum Austausch benötigten Zeit eine Verfälschung der Ergebnisse nicht zu erwarten ist.

Dementsprechend stellte K.H.GUSTAVSON¹¹⁾ fest, daß frisch angesetzte Lösungen von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ einen Kationenaustauscher ungehindert passieren. Eigene Untersuchungen bestätigten dies und ergaben außerdem, daß Anionenaustauscher das Komplexion vollständig aus der Lösung entfernen. Im Durchlauf des Anionenaustauschers ist kein Chrom nachweisbar.

Als zweite Quelle irreführender Ergebnisse ist die Störung des zu untersuchenden Gleichgewichts zwischen anionischen und kationischen Chromkomplexen zu besprechen.

Nach F.HELFFERICH²⁵⁾ verhalten sich bei hinreichend schnellem Arbeiten im Gleichgewicht miteinander stehende Chromkomplexe meist wie völlig voneinander unabhängige Ionen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist so klein, daß sich ein aus der Lösung entfernter Komplex während des Durchlaufs durch die Austauschersäule im allgemeinen nicht wieder nachbildet.

Damit übereinstimmend konnte K.H.GUSTAVSON¹¹⁾ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3-}$

und $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ quantitativ trennen.

Nach R.S.ADAMS²⁶⁾ macht sich dagegen die Störung des Gleichgewichts durch Ionenaustausch auch bei Chromkomplexen bemerkbar. Die von einem Kationenaustauscher aus einer Lösung verschieden geladener Chromkomplexe adsorbierte Chrommenge nimmt nach ADAMS deutlich zu, wenn man die Durchflußgeschwindigkeit verringert. Außerdem übersteigt die insgesamt adsorbierte Chrommenge 100 %, wenn man einen Teil der die Chromkomplexe enthaltenden Lösung durch einen Kationenaustauscher und einen zweiten Teil der selben Lösung durch eine Anionenaustauschersäule laufen läßt.

Am hier untersuchten Gleichgewicht sind neben den ursprünglich vorliegenden Ionen $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und H^+ als Produkte der zum Gleichgewicht führenden Reaktion $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ bzw. HC_2O_4^- und möglicherweise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und Crox_3^{3-} beteiligt. Wie an anderer Stelle schon erwähnt, ist die zum Erreichen des Gleichgewichts nötige Zeit bei 20,0°C von der Größenordnung von 1000 Stunden. Abgesehen von dieser geringen Einstellgeschwindigkeit spricht aber auch folgende Überlegung gegen eine merkliche Verfälschung der Ergebnisse durch den Ionenaustausch.

Durch Kationenaustausch werden die Ionen $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und H^+ aus dem Gleichgewicht entfernt. Es sollten also die kationischen Chromkomplexe nachgebildet werden, was, je nachdem wie schnell diese Neubildung im Verhältnis zur zum Austausch benötigten Zeit erfolgt, die für die anionischen Komplexe im Durchlauf analytisch ermittelten Chromwerte mehr oder weniger erniedrigen würde. Die kationischen Chromkomplexe bilden sich aber nur bei einer relativ hohen Wasserstoffionenkonzentration. Nachdem diese durch Kationenaustausch stark erniedrigt wird, ist eine Neubildung von kationischen Chromkomplexen aus $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ nicht zu erwarten.

Durch Anionenaustausch wird $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und eventuell vorhandenes Crox_3^{3-} aus dem Gleichgewicht entfernt. Dies müßte eine Neubildung anionischer Chromkomplexe aus den kationischen zur Folge haben. Diese Neubildung ist aber nicht möglich, da durch Anionenaustausch auch die nicht gebundenen Oxalationen entfernt werden und eine Reaktion



mindestens bei der in diesem Fall durch den Ionenaustausch nicht veränderten hohen Wasserstoffionenkonzentration unwahrscheinlich ist.

Prinzipiell erscheint es also möglich, die an dem hier zur Diskussion stehenden Gleichgewicht beteiligten anionischen und kationischen Chromkomplexe durch Ionenaustausch zu trennen und durch Analyse die Konzentration einerseits aller anionischen und andererseits aller kationischen Komplexe im Gleichgewicht zu bestimmen.

Daneben ist noch eine zweite Möglichkeit von Interesse. Wenn man die in den kationischen Chromkomplexen gebundene Oxalatmenge bestimmt und entsprechend das Oxalat, das in einer die Anionen enthaltenden Lösung vorliegt, so sind einige Schlüsse möglich auf die Natur des oder der kationischen bzw. anionischen Chromkomplexe.

Schließlich kann man versuchen, das neben den anionischen Chromkomplexen vorliegende, nicht komplex gebundene Oxalat quantitativ zu bestimmen (vergl. II.3).

IV. 1. b. Ergebnisse.

Es wurde der Durchlauf von Kationen- und Anionenaustauschersäulen analysiert. Als Kationenaustauscher wurde das stark saure Harz Nalcite HCR in der Na^+ -Form, als stark basischer Anionenaustauscher Amberlite IRA 411 in der Cl^- -Form verwendet. Angaben zur experimentellen Technik und zur Analytik, die Gründe für die Verwendung stark saurer bzw. stark basischer Harze in der Na^+ - bzw. Cl^- -Form und die Gründe für die im folgenden erwähnte Abstumpfung der Gleichgewichtslösungen vor dem Ionenaustausch sind in Anhang I,4 zu finden.

Die in Tab. 1 zusammengestellten Werte wurden erhalten für den Durchlauf von jeweils 10 ml von Lösungen, die den Gleichgewichtszustand durch Alterung bei $20,0^\circ\text{C}$ erreicht hatten und die ursprünglich 0,01 molar an $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ waren bei der Ionenstärke $\mu = 1$ und den angegebenen Anfangs- p_H -Werten ($= \text{p}_\text{H}^\circ$). Die Gleichgewichtseinstellung wurde spektralphotometrisch kontrolliert. Unmittelbar vor dem Austausch wurde mit 2n Natronlauge auf p_H 3 bis 4 gebracht. Die auf die Austauscher aufgegebene Gesamtchrommenge betrug 5,20 mg, die aufgegebene Gesamt oxalatmenge 18,0 mg (als $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte von je sieben Bestimmungen. Es ist der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes angegeben, d.h. die Absolutwerte der Abweichungen der Einzelergebnisse vom Mittelwert wurden gemittelt und geteilt durch die Wurzel aus der Zahl der Einzelbestimmungen. In Anhang II,1 sind als Beispiel die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen für $\text{p}_\text{H}^\circ = 0,08$ angegeben.

Die Bestimmung des nicht komplex gebundenen Oxalats im Durchlauf des Kationenaustauschers liefert infolge der beim Füllen notwendigen Erhitzung zu hohe Werte, was durch Testanalysen von Lösungen mit bekanntem Gehalt an komplex gebundenem und an nicht gebundenem Oxalat bewiesen wurde.

p_H^0	Durchlauf des Anionenaustauschers (kationische Komplexe)		Durchlauf des Kationenaustauschers (anionische Komplexe)	
	Cr	$H_2C_2O_4$	Cr	$H_2C_2O_4$
	in mg/10 ml in Mol/l	in mg/10 ml in Mol/l	in mg/10 ml in Mol/l	in mg/10 ml in Mol/l
$0,08 \pm 0,02$	$3,9 \pm 0,1$ $0,0075 \pm 0,0002$	$6,5 \pm 0,3$ $0,0072 \pm 0,0004$	$1,10 \pm 0,05$ $0,0021 \pm 0,0001$	$11,2 \pm 0,6$ $0,0124 \pm 0,0007$
$0,19 \pm 0,02$	$3,7 \pm 0,1$ $0,0071 \pm 0,0002$	$6,3 \pm 0,3$ $0,0070 \pm 0,0003$	$1,50 \pm 0,05$ $0,0029 \pm 0,0001$	$12,0 \pm 0,6$ $0,0133 \pm 0,0007$
$0,35 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,1$ $0,0054 \pm 0,0002$	$5,4 \pm 0,3$ $0,0060 \pm 0,0003$	$2,1 \pm 0,1$ $0,0040 \pm 0,0002$	$13,2 \pm 0,6$ $0,0147 \pm 0,0007$
$0,62 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$ $0,0031 \pm 0,0002$	$3,0 \pm 0,2$ $0,0033 \pm 0,0002$	$3,3 \pm 0,1$ $0,0063 \pm 0,0002$	$14,7 \pm 0,7$ $0,0163 \pm 0,0008$

Tab. 1. Ergebnisse der Austauschversuche an Gleichgewichtslösungen.

Durch genaues Konstanthalten der Fällungsbedingungen kann dieser Fehler jedoch immer in der gleichen Größenordnung gehalten werden. Man erhält so Ergebnisse, deren Absolutwerte zwar zu hoch liegen, die aber untereinander vergleichbar sind. Danach nimmt die Konzentration an freiem Oxalat in den Gleichgewichtslösungen mit steigenden p_H^0 -Werten ab.

Im Durchlauf des Anionenaustauschers war noch zwei Stunden nach versuchter Fällung kein freies Oxalat nachzuweisen.

IV. 1. c. Diskussion der Ergebnisse.

Wenn eine Störung des untersuchten Gleichgewichts durch den Ionenaustausch verursacht wird, so muß nach den Überlegungen in Abschnitt IV.1. a eine niedrigere Chromkonzentration im Durchlauf sowohl des Anionenaustauschers als auch des Kationenaustauschers festgestellt werden, als der tatsächlichen Gleichgewichtslage entspricht. Kennt man die insgesamt in der Gleichgewichtslösung vorhandene Chrommenge, so kann diese verglichen werden mit der Summe der in den Durchläufen von Anionen- und Kationenaustauscher festgestellten Chromwerte. Je weniger diese beiden Zahlen differieren, um so weniger beeinflusst die Störung des Gleichgewichts die Analysenwerte. Aus Tab. 1 sieht man, daß zwar in drei von vier Fällen die Summe der kationischen und der anionischen Chromwerte etwas kleiner ist als die Gesamtchrommenge in der Gleichgewichtslösung. Diese Abweichungen liegen aber am Rand der analytischen Fehlerbreite, so daß man die erhaltenen Wer-

te in den durch die Analytik gezogenen Grenzen als identisch mit den Konzentrationen im Gleichgewicht betrachten kann. Diese Erklärung für die genannten Abweichungen erscheint auch gerechtfertigt durch die geringe Wahrscheinlichkeit einer durch den Ionenaustausch verursachten Störung des Gleichgewichts im speziellen hier untersuchten Fall (vergl. IV.1.a).

Innerhalb der analytischen Fehlergrenzen entsprechen auch die Summen der Oxalatwerte, die für die kationische und für die anionische Komponente erhalten wurden, der insgesamt vorhandenen Oxalatkonzentration.

Die Chromkonzentration im Durchlauf des Anionenaustauschers ist innerhalb der Fehlergrenzen bei allen p_H^O -Werten so groß wie die zugehörige Oxalatkonzentration. Nach Filtration über einen Anionenaustauscher kann Oxalat aber nur in Form eines kationischen Oxalatokomplexes in den Durchlauf gelangen, nicht als freies Oxalat und, wegen des schnellen Dissoziationsgleichgewichtes, auch nicht als Oxalsäure. Das gesamte im Durchlauf des Anionenaustauschers gefundene Oxalat muß also an Chrom gebunden sein. Daraus und aus dem Verhältnis der festgestellten Chromwerte zu den Oxalatwerten folgt einerseits, daß das kationische Chromkomplexion aufzufassen ist als $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und andererseits, daß das gesamte im Durchlauf des Anionenaustauschers gefundene Chrom als Monoxalatokomplex vorliegt, d.h. daß $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ am Gleichgewicht nicht beteiligt ist.

Mit diesem Ergebnis stimmt die Beobachtung überein, daß aus dem Durchlauf des Anionenaustauschers auch durch mehrstündiges Stehen mit CaCl_2 , selbst nach anfänglichem Erhitzen, kein Oxalalniederschlag zu erhalten war. Das Gleichgewicht



liegt bei p_H 4 bis 5 also praktisch vollständig auf Seiten des Monoxalations und seine Einstellungsgeschwindigkeit ist sehr klein. Auch J.I.AZNAREZ und J.B.V.RAGA¹⁹⁾, die auf die Existenz des $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Ions in Lösung aus Untersuchungen über die Reduktion von CrO_3 durch Oxalsäure schlossen, bezeichnen den gelösten Monoxalatokomplex als hitzebeständig und stabil (vergl. auch¹⁰⁾).

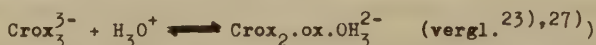
Ein Vergleich der im Durchlauf des Kationenaustauschers festgestellten Konzentrationen von Chrom und Oxalat zeigt, daß mehr Oxalat vorliegt als dem Ion $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ entspricht. Das ist auch zu erwarten. Die Summe der in der anionischen und in der kationischen Komponente bei den einzelnen p_H^O -Werten vorliegenden Chrom- und Oxalatkonzentrationen muß ja gleich den zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung vorliegenden Konzentrationen von Chrom und Oxalat sein. Diese stehen im molaren Verhältnis

$\text{Cr}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:2$. Da für die kationische Komponente $\text{Cr}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1$ gefunden wurde, muß in der anionischen Komponente $\text{Cr}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:x$ sein, mit $x > 2$.

Es konnte nachgewiesen werden, daß ein Teil des im Durchlauf des Kationenaustauschers gefundenen Oxalats nicht komplex gebunden vorliegt. An der Schwierigkeit der quantitativen Bestimmung des freien Oxalats scheiterte indessen der Versuch, zu entscheiden, ob das in der anionischen Komponente über das Verhältnis $\text{Cr}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:2$ hinaus gefundene Oxalat nur ungebunden vorliegt oder zum Teil auch gebunden an das Dioxalatochromation, d.h. als Crox_3^{3-} .

Davon unabhängig muß die überschüssige Oxalatsmenge in der anionischen Komponente der im Gleichgewicht festgestellten Konzentration von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ entsprechen, da zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung weder das Monoxalatochromation noch überschüssiges Oxalat vorhanden war, dieses aus $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ aber nur unter gleichzeitiger Bildung von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ entstehen kann. Das ist innerhalb der Fehlergrenzen der Fall.

Die Frage, ob in Analogie zu dem verschiedentlich diskutierten Protonierungsgleichgewicht



in sauren Lösungen auch Protonenaddukte von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ auftreten, etwa $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_2.\text{ox}.\text{OH}_3^0$ (vergl. z.B. ⁵⁾), kann mit Hilfe des Ionenaustauschs nicht beantwortet werden. Protonierungsreaktionen sind mit großer Wahrscheinlichkeit Gleichgewichte, die sich schnell einstellen. Das heißt aber, daß eine Störung dieses Gleichgewichts durch Adsorption eines der Partner am Austauscher die rasche Nachbildung dieses Partners zur Folge hat. Aus diesem Grund muß man ein Adsorptionsverhalten erwarten, als ob das Protonierungsgleichgewicht nicht existierte. Auch wenn man als Protonierungsprodukt ein Kation annimmt, z.B. $[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2, \text{H}_2]^+$, dürfte man, infolge der bevorzugten Adsorption des kleinen H_3O^+ -Ions und der damit verbundenen Gleichgewichtsverschiebung, keine Adsorption des protonierten Komplexes am Kationenaustauscher erhalten.

Nur wenn die H^+ -Form des Kationenaustauschers verwendet wird, d.h. wenn H_3O^+ nicht adsorbiert und infolge des Fremdelektrolytgehalts der vorliegenden Lösungen die Wasserstoffionenkonzentration durch den Austausch noch erhöht wird, kann man erwarten, daß vom Austauscher das protonierte Komplexion festgehalten wird, aber auch nur für den Fall, daß das Protonierungsprodukt positiv geladen ist.

Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Anfangs- p_H -Werte und außerdem frisch angesetzte Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ wurden deshalb

über Nalcite HCR in der H^+ -Form filtriert und die Chromkonzentration im Durchlauf ermittelt. Die Ergebnisse sind identisch mit den Werten, die im Durchlauf der Na^+ -Form gefunden wurden. Positiv geladene Protonierungsprodukte des Komplexions sind also nicht nachzuweisen. Das ist allerdings eine Feststellung von nur untergeordneter Bedeutung, nachdem als Protonierungsprodukt $[Crox_2(H_2O)_2, H]^0$ wahrscheinlicher ist als $[Crox_2(H_2O)_2, H_2]^+$. Die Existenz des ungeladenen Komplexes konnte aber weder bewiesen noch widerlegt werden.

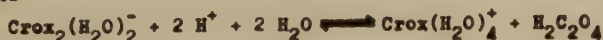
Aus der quantitativen Untersuchung des Gleichgewichts mit Hilfe des Ionenaustauschs folgt also, daß als kationischer Chromkomplex nur $Crox(H_2O)_4^+$ nicht aber $Cr(H_2O)_6^{3+}$ am Gleichgewicht beteiligt ist. Ob in der anionischen Komponente neben $Crox_2(H_2O)_2^-$ und freiem Oxalat auch $Crox_3^{3-}$ vorliegt, ist mit Hilfe des Ionenaustauschs nicht zu entscheiden. Aus dem Gang der Analysenwerte mit der zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration folgt, daß mit steigendem p_H^0 die Gleichgewichtskonzentration von $Crox(H_2O)_4^+$ abnimmt, ebenso wie die über das molare Verhältnis $Cr:C_2O_4^{2-} = 1:2$ hinausgehende Oxalatmenge in der anionischen Komponente. Die Gleichgewichtskonzentration von $Crox_2(H_2O)_2^-$ nimmt mit steigendem p_H^0 dagegen zu.

Als Grundlage für alle Berechnungen im weiteren Verlauf dieser Untersuchung werden die im Durchlauf des Kationenaustauschers ermittelten Chromkonzentrationen verwendet, nachdem Testversuche gezeigt haben, daß der benutzte Kationenaustauscher $Crox_2(H_2O)_2^-$ unter den vorliegenden Bedingungen quantitativ passieren läßt.

IV. 2. Berechnung des Spektrums von $Crox(H_2O)_4^+$.

Nach den Untersuchungen von DUTT und SUR¹⁵⁾ und KRISHNAMURTY und HARRIS²³⁾ ist es nicht wahrscheinlich, daß in gealterten Lösungen von cis- $Crox_2(H_2O)_2^-$ der angegebenen p_H -Werte $Crox_3^{3-}$ vorliegt. Auch in dieser Untersuchung konnten dafür keine Hinweise gefunden werden. Außerdem wurde gezeigt, daß $Cr(H_2O)_6^{3+}$ in den Gleichgewichtslösungen nicht vorhanden ist.

Nachdem andererseits nach den bisherigen Untersuchungen die Beteiligung von $Crox(H_2O)_4^+$ am Gleichgewicht sehr wahrscheinlich ist, erscheint es gerechtfertigt, den bei der Alterung von sauren Lösungen von cis- $Crox_2(H_2O)_2^-$ beobachteten Extinktionsabfall durch die Einstellung des Gleichgewichts



zu erklären (vergl. II.5, III.2 und IV.1.c).

Die vom Anfangs- p_H -Wert abhängigen Gleichgewichtsspektren (vergl. II.1) müssen also nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz bestimmt sein durch

$$(1) \quad E = c_{ox} \cdot \epsilon_{ox} + c_{ox_2} \cdot \epsilon_{ox_2},$$

wenn die Schichtdicke 1 cm ist und E die Extinktion der Gleichgewichtslösung, c_{ox} bzw. c_{ox_2} die Gleichgewichtskonzentrationen von $Crox(H_2O)_4^+$ bzw. $Crox_2(H_2O)_2^-$ und ϵ_{ox} bzw. ϵ_{ox_2} die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bedeuten.

Dabei wird vorausgesetzt, daß Oxalsäure bzw. ihre Dissoziationsprodukte und die Fremdionen Na^+ , K^+ , ClO_4^- im untersuchten Spektralbereich nicht absorbieren. Nach A.BÜRGER²⁸⁾ absorbieren $H_2C_2O_4$ und $HC_2O_4^-$ erst im UV, ab etwa 210 m μ . Für $C_2O_4^{2-}$ findet BÜRGER zwar schon bei etwa 300 m μ Absorption, bei den niedrigen p_H -Werten der hier untersuchten Gleichgewichtslösungen ist die Konzentration dieses Ions aber sehr klein. Nach D.P.GRADDON²⁹⁾ absorbieren saure Lösungen von $H_2C_2O_4$ dagegen schon ab 290 m μ .

Gleichung (1) gilt also für die Gleichgewichtsspektren im sichtbaren Spektralgebiet und herunter bis etwa 300 m μ , wenn $Crox_3^{3-}$ am Gleichgewicht nicht beteiligt ist und nur $Crox(H_2O)_4^+$ und $Crox_2(H_2O)_2^-$ zur Absorption beitragen. Bei Wellenlängen unter 300 m μ wird die Gültigkeit von (1) unsicher.

Die Berechtigung der Voraussetzung bezüglich der vorliegenden, absorbierenden Ionen kann dadurch geprüft werden, daß man nach (1) ϵ_{ox} bei möglichst vielen Wellenlängen bestimmt, ausgehend von den Spektren von Gleichgewichtslösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen. Bei Gültigkeit von (1) und damit der angenommenen Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen, müssen mit den von p_H^0 abhängigen Werten von E, c_{ox} und c_{ox_2} für jede Wellenlänge identische ϵ_{ox} -Werte erhalten werden.

Die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen von $Crox(H_2O)_4^+$ und $Crox_2(H_2O)_2^-$ muß, nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung nur das komplexe Anion vorliegt, gleich der Anfangskonzentration c_0 dieses Ions sein, d.h. es muß gelten

$$c_0 = c_{ox} + c_{ox_2}.$$

Man erhält damit für (1)

$$(2) \quad \epsilon_{ox} = \frac{E - c_{ox_2} \epsilon_{ox_2}}{c_0 - c_{ox_2}}.$$

Aus den spektralphotometrischen Untersuchungen ist E für die Gleichgewichtslösungen von vier Anfangs- p_H -Werten, nämlich von 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 bekannt, und c_{ox_2} ist identisch mit den für diese Lösungen im Durchlauf des Kationenaustauschers erhaltenen Chromkonzentrationen, wenn kein Crox_3^- vorliegt.

ϵ_{ox} wurde nach (2) für ungefähr 100 Wellenlängen zwischen 680 $\mu\mu$ und 240 $\mu\mu$ berechnet. Aus den für die vier Gleichgewichtslösungen bestimmten Werten von E und c_{ox_2} wurden für jede Wellenlänge vier ϵ_{ox} -Werte erhalten, deren Abweichungen vom Mittelwert unter dem Fehler liegen, der aus den Fehlern von E , ϵ_{ox_2} , c_{ox_2} und c_0 nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu erwarten ist. Die Unsicherheit von ϵ_{ox_2} und E wurde nach der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bis etwa 300 $\mu\mu$ zu $\pm 0,2$ bis $\pm 0,4$, bzw. $\pm 0,002$ bis $\pm 0,004$ abgeschätzt. Bei Wellenlängen unter 300 $\mu\mu$ steigen die Fehler infolge der in diesem Spektralgebiet stärkeren Absorption auf ± 2 bis ± 4 für ϵ_{ox_2} und auf $\pm 0,2$ bis $\pm 0,4$ für E . Die Fehler von c_{ox_2} sind in Tab. 1, IV.1.b zu finden. Der kleine Fehler von c_0 beeinflusst die Genauigkeit von ϵ_{ox} praktisch nicht.

Im Spektralgebiet unterhalb 300 $\mu\mu$, in dem sich nach GRADDON die Absorption der Oxalsäure bemerkbar macht, ist ein leichter Gang der ϵ_{ox} -Werte mit p_H^0 festzustellen, der möglicherweise auf die Nichtberücksichtigung der Oxalsäureabsorption, die nach GRADDON p_H -abhängig ist, zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt liegt allerdings in der Größenordnung der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhaltenen Fehler. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß das in der beschriebenen Weise berechnete $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Spektrum im genannten Spektralgebiet mit einer gewissen Vorsicht behandelt werden muß.

In Anhang II.2 sind die für die einzelnen Gleichgewichtslösungen erhaltenen Ergebnisse bei einigen Wellenlängen einander gegenübergestellt, um die gute Konstanz von ϵ_{ox} zu demonstrieren.

Die für die Maxima und Minima, sowie für die drei Wellenlängen 420 $\mu\mu$, 440 $\mu\mu$ und 570 $\mu\mu$ nach (2) berechneten ϵ_{ox} sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Extinktionskoeffizienten bei den genannten drei Wellenlängen werden im weiteren Verlauf der Untersuchung benötigt.

Neben der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der in (2) eingehenden Größen erhaltenen Unsicherheit von ϵ_{ox} ist in Tab. 2 zum Vergleich in Klammern die Abweichung der aus den vier Gleichgewichtslösungen erhaltenen ϵ_{ox} -Werte vom Mittelwert charakterisiert durch den durchschnittlichen Fehler des Mittelwertes, d.h. durch die mittlere abso-

Wellenlänge in mμ		$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ_{ox}	$\log \epsilon_{ox}$
Minimum	Maximum			
485	555	18018	34,0 $\pm$ 0,4 ($\pm$ 0,1)	1,5315
		20618	11,6 $\pm$ 0,3 ($\pm$ 0,05)	1,0645
	417	23981	39,4 $\pm$ 0,5 ($\pm$ 0,3)	1,5955
337		29674	1,4 $\pm$ 0,3 ($\pm$ 0,1)	0,1461
570		17544	32,6 $\pm$ 0,4 ($\pm$ 0,3)	1,5132
440		22727	30,7 $\pm$ 0,4 ($\pm$ 0,2)	1,4871
420		23810	39,2 $\pm$ 0,5 ($\pm$ 0,2)	1,5933

Tab. 2. Extremwerte des Absorptionsspektrums von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, berechnet nach (2), sowie ϵ_{ox} für drei ausgewählte Wellenlängen.

lute Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert, geteilt durch die Wurzel aus der Zahl der Einzelwerte.

In Abb. 4 ist das berechnete Spektrum gezeichnet.

Die Spektren von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und Crox_3^{3-} liegen mit zunehmendem Ersatz von H_2O durch Oxalat bei zunehmend höheren Extinktionen. Man sieht aus Abb. 4, daß das für $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ berechnete Spektrum zwischen den Spektren von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ liegt, sich also in diese Gesetzmäßigkeit einfügt.

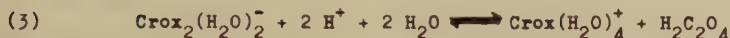
Aus der guten Übereinstimmung der für die vier untersuchten Gleichgewichtslösungen für jeweils eine Wellenlänge erhaltenen ϵ_{ox} -Werte ist zu schließen, daß (1) bzw. (2) das Absorptionsverhalten der Gleichgewichtslösungen innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt.

Es kann also angenommen werden, daß Crox_3^{3-} am hier untersuchten Gleichgewicht nicht beteiligt ist, mindestens aber, daß es in so kleinen Mengen vorliegt, daß seine Erfassung an der Meß- und Analysengenauigkeit scheitert. Das berechnete Spektrum kann deshalb in den angegebenen Grenzen als charakteristisch für das $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Ion angesehen werden.

IV. 3. Bestimmung der Gleichgewichts- und der Dissoziationskonstanten.

IV. 3. a. Allgemeine Formulierung der Gleichgewichts- und der Dissoziationskonstanten.

In Abschnitt IV.2 wurde gezeigt, daß sich mit dem Gleichgewicht



und den durch Ionenaustausch bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen aus den für Gleichgewichtslösungen verschiedener p_H -Werte erhaltenen Spektren für ϵ_{ox} befriedigende Werte berechnen lassen. Es sollen nun die Gleichgewichtskonstanten ermittelt und auf Konstanz geprüft werden.

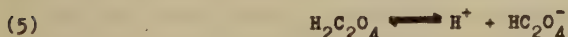
Nach dem Massenwirkungsgesetz ist das Gleichgewicht (3) charakterisiert durch

$$(4) \quad K = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot c_{\text{H}}^2} \cdot \frac{f_{\text{ox}} \cdot f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{f_{\text{ox}_2} \cdot f_{\text{H}}^2},$$

wenn c_{ox} , $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, c_{ox_2} , c_{H} die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, H^+ und f_{ox} , $f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, f_{ox_2} und f_{H} die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sind.

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser, das am Gleichgewicht teilnimmt, wird, da die Konzentrationen der übrigen Gleichgewichtspartner klein sind, als praktisch konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen.

Die in (3) auftretende Oxalsäure steht ihrerseits im Gleichgewicht mit ihren Dissoziationsprodukten nach



beschrieben durch die Dissoziationskonstanten

$$(7) \quad K_1 = \frac{c_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{f_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot f_{\text{H}}}{f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \quad \text{und}$$

$$(8) \quad K_2 = \frac{c_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{HC}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{f_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot f_{\text{H}}}{f_{\text{HC}_2\text{O}_4}}.$$

$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, $c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$, $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, $f_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$ und $f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten.

Um eine Bestimmung oder Abschätzung der auftretenden Aktivitätskoeffizienten zu vermeiden, nützt man bei Untersuchungen von Gleichgewichten und bei kinetischen Studien allgemein die Tatsache aus, daß bei konstanter Ionenstärke die Aktivitäten den Konzentrationen proportional sind. Arbeitet man mit kleinen Konzentrationen der reagierenden Stoffe in einem Medium inerten Ionen von hoher Ionenstärke, so ist die Voraussetzung konstanter Ionenstärke praktisch erfüllt. In diesem Fall ändern sich die Aktivitätskoeffizienten mit der Zusammensetzung der Lösung nur wenig, und man kann sie in erster Näherung ebenfalls als konstant ansehen^{6), 30)}.

Man kann deshalb die Aktivitätskoeffizienten in (4), (7) und (8) in die Konstanten einbeziehen und erhält

$$(4a) \quad K'_c = K \cdot \frac{f_{\text{ox}_2} \cdot f_{\text{H}}^2}{f_{\text{ox}} \cdot f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot c_{\text{H}}^2}$$

$$(7a) \quad K'_{1c} = K_1 \cdot \frac{f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{f_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot f_{\text{H}}} = \frac{c_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$(8a) \quad K'_{2c} = K_2 \cdot \frac{f_{\text{HC}_2\text{O}_4}}{f_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot f_{\text{H}}} = \frac{c_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{HC}_2\text{O}_4}}$$

Die durch (4a), (7a) und (8a) bestimmten Konstanten K'_c , K'_{1c} und K'_{2c} sind keine thermodynamischen Konstanten, die auf ideal verdünnte Lösungen bezogen sein müßten. Sie sind vielmehr definiert für eine Inertsalzlösung der hohen Ionenstärke $\mu = c$. Diese Konstanten unterscheiden sich von den thermodynamischen Größen K , K_1 und K_2 , wie aus (4a), (7a) und (8a) ersichtlich ist, durch einen Faktor, der sich aus den Aktivitätskoeffizienten zusammensetzt.

Die Wasserstoffionenkonzentration c_{H} wird meist, wie auch im vorliegenden Fall, auf die Ergebnisse potentiometrischer p_{H} -Messungen zurückgeführt. Auf diese Weise erhält man aber die Wasserstoffionenaktivität, nicht die Konzentration. Dementsprechend muß in (4a), (7a) und (8a) statt c_{H} die Aktivität a_{H} stehen, und aus den Faktoren von K , K_1 und K_2 verschwindet f_{H} . Man erhält damit die Konstanten

$$(4b) \quad K_c = K \cdot \frac{f_{\text{ox}_2}}{f_{\text{ox}} \cdot f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_{\text{H}}^2}$$

$$(7b) \quad K_{1c} = K_1 \cdot \frac{f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{f_{\text{HC}_2\text{O}_4}} = \frac{c_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}}}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$(8b) \quad K_{2c} = K_2 \cdot \frac{f_{\text{HC}_2\text{O}_4}}{f_{\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{c_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}}}{c_{\text{HC}_2\text{O}_4}} \quad .$$

(4b), (7b) und (8b) geben den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der verschiedenen Gleichgewichtspartner und der Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht (3) wieder.

Es gelten aber noch zwei weitere Beziehungen.

Unter der Voraussetzung, daß zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung nur $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ vorliegt, muß die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen der Chromkomplexe gleich der Anfangskonzentration c_0 von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ sein, d.h. es muß gelten

$$(9) \quad c_0 = c_{\text{ox}} + c_{\text{ox}_2} \quad .$$

Da $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ nur aus $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ unter Abdissoziation von Oxalat entstehen kann, muß außerdem die Gleichgewichtskonzentration des Monoxalatotetraquoichromat(III)ions gleich der Summe der Gleichgewichtskonzentrationen der ungebundenen Oxalsäure und ihrer Dissoziationsprodukte sein, wenn ursprünglich nur komplex gebundenes Oxalat vorliegt. Es ist dann

$$(10) \quad c_{\text{ox}} = c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + c_{\text{HC}_2\text{O}_4} + c_{\text{C}_2\text{O}_4} \quad .$$

Im vorliegenden Fall sind die Voraussetzungen bezüglich der Anfangskonzentrationen erfüllt. Die Konzentrationen der Reaktionspartner im Gleichgewicht müssen deshalb die Gleichungen (4b), (7b), (8b), (9) und (10) erfüllen. Durch Auflösen erhält man für K_c die Beziehung

$$(11) \quad K_c = \frac{(c_0 - c_{\text{ox}_2})^2}{c_{\text{ox}_2} \cdot (a_{\text{H}}^2 + K_{1c} \cdot a_{\text{H}} + K_{1c} \cdot K_{2c})} \quad .$$

Dabei ist c_0 die Konzentration von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung,

- c_{ox_2} die Gleichgewichtskonzentration von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$,
 a_{H} die Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht,
 K_{1c} die erste Dissoziationskonstante der Oxalsäure, bezogen auf $\mu = 1$,
 K_{2c} die zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure, bezogen auf $\mu = 1$.

Soll K_c aus den Ergebnissen spektralphotometrischer Messungen bestimmt werden, so ist es zweckmäßig, (11) umzuformen.

Für Gleichgewicht (3) gilt

$$(12) \quad E = c_{\text{ox}} \cdot \xi_{\text{ox}} + c_{\text{ox}_2} \cdot \xi_{\text{ox}_2} \quad (\text{vergl. Abschnitt IV.2}),$$

bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm.

Mit (9) folgt aus (12)

$$(13) \quad c_{\text{ox}_2} = \frac{E - c_o \cdot \xi_{\text{ox}}}{\xi_{\text{ox}_2} - \xi_{\text{ox}}}.$$

Setzt man (13) in (11) ein, so erhält man

$$(14) \quad K_c = \frac{(c_o \cdot \xi_{\text{ox}_2} - E)^2}{(E - c_o \cdot \xi_{\text{ox}}) \cdot (\xi_{\text{ox}_2} - \xi_{\text{ox}}) \cdot (a_{\text{H}}^2 + K_{1c} \cdot a_{\text{H}} + K_{1c} \cdot K_{2c})},$$

mit c_o = Konzentration von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung,

ξ_{ox} = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$,

ξ_{ox_2} = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$,

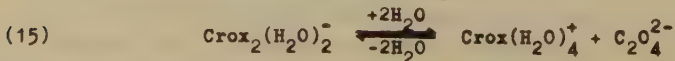
E = Extinktion der Gleichgewichtslösung, bezogen auf die Schichtdicke ein Zentimeter,

a_{H} = Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht,

K_{1c} = erste Dissoziationskonstante der Oxalsäure, bezogen auf $\mu = 1$,

K_{2c} = zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure, bezogen auf $\mu = 1$.

Die Dissoziationskonstante $K_c^{(d)}$, die den Zerfall



beschreibt, erhält man durch Multiplikation von K_c mit K_{1c} und K_{2c} . Es gilt nämlich

$$(16) \quad K_c^{(d)} = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2}} = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_{\text{H}}^2} \cdot \frac{c_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}}}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{c_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}}}{c_{\text{HC}_2\text{O}_4}} = K_c \cdot K_{1c} \cdot K_{2c}.$$

IV. 3. b. Abschätzung der Dissoziationskonstanten der Oxalsäure K_{1c} und K_{2c} , Bemerkung zu a_{H} .

Die das Gleichgewicht (3) beschreibende Konstante K_c kann nach (11) oder (14) berechnet werden, wenn neben den Gleichgewichtskonzentrationen der Chromkomplexe oder den entsprechenden Extinktionen K_{1c} und K_{2c} bekannt sind.

In der Literatur sind für die erste und zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure, extrapoliert auf die Ionenstärke $\mu = 0$, Werte angegeben, die je nach der benutzten Bestimmungsmethode mehr oder weniger voneinander abweichen. Zur Bestimmung von K_1 ist die von L.S.DARKEN benutzte Leitfähigkeitsmethode³¹⁾ am besten geeignet. DARKEN gibt

$$K_1 = 5,36 \cdot 10^{-2} [\text{mol.l}^{-1}] \text{ für } 25^\circ\text{C und } \mu = 0$$

an.

Die Leitfähigkeitsmethode liefert K_2 nur als Korrekturterm, weshalb die zweite Dissoziationskonstante besser mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmt wird.

H.S.HARNED und L.D.FALLON³²⁾ haben auf diesem Weg K_2 bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und für $\mu = 0$ angegeben. Die hier interessierenden Werte sind

$$K_2 = 5,40 \cdot 10^{-5} [\text{mol.l}^{-1}] \text{ bei } 20^\circ\text{C},$$

$$K_2 = 4,92 \cdot 10^{-5} [\text{mol.l}^{-1}] \text{ bei } 30^\circ\text{C},$$

$$K_2 = 4,41 \cdot 10^{-5} [\text{mol.l}^{-1}] \text{ bei } 40^\circ\text{C},$$

$$K_2 = 3,83 \cdot 10^{-5} [\text{mol.l}^{-1}] \text{ bei } 50^\circ\text{C}.$$

Eine Möglichkeit, die auf $\mu = 0$ bezogenen K_{1c} - und K_{2c} -Werte auf die Ionenstärke $\mu = 1$ umzurechnen, d.h. auf die Verhältnisse, bei denen das in dieser Arbeit diskutierte Gleichgewicht untersucht wurde, bieten die Angaben von H.M.DAWSON und J.E.SMITH^{33), 34)}, die die Abhängigkeit von K_{1c} bzw. K_{2c} von Fremdsalzkonzentrationen bis zu 3,54 Mol/l untersuchten. Die Autoren geben für die Änderung von K_{1c} bzw. K_{2c} mit der Fremdsalzkonzentration bei 25°C zwei Funktionen an:

$$\log K_{1c} - \log K_1 = 0,42 \sqrt{x} - 0,275 \cdot x$$

und

$$\log K_{2c} - \log K_2 = 0,81 \sqrt{x} - 0,39 \cdot x,$$

wobei K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten für freisalzfreies Medium und K_{1e} und K_{2e} die Konstanten in der Lösung eines einwertigen Fremdsalzes der Konzentration x Mol/l sind.

Rechnet man mit Hilfe dieser beiden Funktionen die für $\mu = 0$ angegebenen K_1 - und K_2 -Werte auf $\mu = 1$ um, so erhält man:

$$K_{1e} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 25^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = 14,1 \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 20^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = 12,9 \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 30^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = 11,5 \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 40^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = 10,0 \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 50^\circ\text{C.}$$

Dabei wird angenommen, daß die zur Berechnung von K_{2e} benutzte Funktion zwischen 20° und 50°C Gültigkeit hat.

Angaben zur Temperaturabhängigkeit der ersten Dissoziationskonstanten konnten nur bei H.N.PARTON und R.C.GIBBONS³⁵⁾ gefunden werden. Für $\mu = 0$ haben diese Autoren aus EMK-Messungen folgende Werte erhalten:

$$K_1 = 4,57 \cdot 10^{-2} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 25^\circ\text{C,}$$

$$K_1 = 5,50 \cdot 10^{-2} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 30^\circ\text{C,}$$

$$K_1 = 5,31 \cdot 10^{-2} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 35^\circ\text{C.}$$

Man sieht, daß K_1 bei 30° anscheinend ein Maximum aufweist und daß sich im angegebenen Temperaturintervall K_1 nur verhältnismäßig wenig ändert. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, den von DARKEN für 25°C nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Wert nach der beschriebenen Umrechnung auf $\mu = 1$ bei allen Temperaturen, bei denen das vorliegende Gleichgewicht untersucht wurde, nämlich bei $20,0^\circ$, $30,0^\circ$, $40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$, zu verwenden. Der von PARTON und GIBBONS angegebene Gang von K_1 mit der Temperatur vermittelt einen ungefähren Begriff von der Größe des infolge dieser Vereinfachung in Rechnung zu stellenden Fehlers.

Es wird deshalb bei der Berechnung von K_e nach (11) oder nach (14) im folgenden mit

$$K_{1e} = (7,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ [mol.l}^{-1}\text{]}$$

bei allen Temperaturen und mit

$$K_{2e} = (14,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 20,0^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = (12,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 30,0^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = (11,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 40,0^\circ\text{C,}$$

$$K_{2e} = (10,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 50,0^\circ\text{C}$$

gerechnet.

Neben K_{1c} und K_{2c} muß zur Berechnung von K_c die Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht bekannt sein. p_H -Messungen an Gleichgewichtslösungen ergaben Werte, die mit den Anfangs- p_H -Werten praktisch identisch sind. Wenn Gleichgewicht (5) die Verhältnisse in den im stationären Zustand befindlichen Lösungen wiedergibt, ist dieses Ergebnis bei den vorliegenden p_H -Werten und der durch die Ergebnisse des Ionenaustauschs bestimmten Gleichgewichtslage zu erwarten. Bei einer Anfangskonzentration des $\text{Cro}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ions von 0,01 M liegt nach (3) sowohl bei $p_H^0 = 0,08$ als auch bei $p_H^0 = 0,62$ die durch die Gleichgewichtseinstellung bedingte p_H -Änderung innerhalb der durch die Meßgenauigkeit gezogenen Grenzen.

Deshalb wird bei der Berechnung von K_c die Gleichgewichtsaktivität der Wasserstoffionen identifiziert mit der Aktivität zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung. Auch bei den kinetischen Untersuchungen wird a_H über den ganzen Reaktionsverlauf als praktisch konstant angesehen.

IV. 3. c. Abschätzung des Exponenten von a_H .

Die bisherige Annahme, daß an dem p_H -abhängigen Gleichgewicht zwischen $\text{Cro}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und $\text{Cro}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zwei Wasserstoffionen pro $\text{Cro}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ beteiligt sind und im Massenwirkungsgesetz a_H deshalb mit dem Exponenten 2 auftritt, soll durch eine einfache Überlegung begründet werden.

Wenn man den Faktor mit dem H^+ in das Gleichgewicht (3) eingeht als Unbekannte n auffaßt, so erhält man für K_c an Stelle von (11)

$$K_c = \frac{(c_0 - c_{\text{ox}_2})^2}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_H^{n-2} \cdot (a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c})}.$$

Da K_c gegen eine Änderung von a_H konstant sein soll, kann man diesen Ausdruck auf zwei Gleichgewichtslösungen mit verschiedenem a_H anwenden und die so erhaltenen Gleichungen für K_c gleichsetzen. Man bekommt eine Gleichung für die Unbekannte n .

Es stehen die Gleichgewichtskonzentrationen bei vier verschiedenen a_H -Werten als Ergebnis des Ionenaustauschs bei 20,0°C zur Verfügung. Wenn man n für die sechs möglichen Kombinationen von je zwei dieser Wertepaare ausrechnet und den Mittelwert bildet, so erhält man

$$\bar{n} = 2,2.$$

Man kann also im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den bei 20,0°C durch Ionenaustausch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen der Chrom-

komplexe unter der Voraussetzung, daß zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung sowohl Chrom als auch Oxalat nur in Form des Dioxalatochromations vorliegt, p_H -unabhängige Gleichgewichtskonstanten erhalten, wenn man annimmt, daß am Gleichgewicht pro $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zwei Protonen teilnehmen. Die bisherige Annahme über die Zahl der am Gleichgewicht beteiligten Protonen wird damit gerechtfertigt.

IV. 3. d. Ergebnisse der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_c und der Dissoziationskonstanten $K_c^{(d)}$.

Zur Berechnung von K_c und $K_c^{(d)}$ stehen die durch Ionenaustausch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bei $20,0^\circ\text{C}$ und die Extinktionen der Gleichgewichtslösungen bei den Wellenlängen 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ bei $20,0^\circ, 30,0^\circ, 40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$ zur Verfügung. Diese Daten beziehen sich auf Lösungen der Anfangskonzentration 0,01 m an cis- $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bei den p_H -Werten 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 und bei der Ionenstärke $\mu = 1$. Außerdem wurden bei $20,0^\circ\text{C}$ die Gleichgewichtsextinktionen für Lösungen der Anfangskonzentration 0,0025 m an $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, der p_H -Werte 0,08 und 0,19 und der Ionenstärke $\mu = 1$ gemessen. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind in Tab. 1, IV.1.b, zu finden, die Gleichgewichtsextinktionen in Tab. 3.

Die Berechnung von K_c erfolgte aus den Gleichgewichtskonzentrationen nach (11), aus den Gleichgewichtsextinktionen nach (14). Für die erste und zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure werden die in IV.3.b angegebenen Werte benutzt. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ bei 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ ist nach den Angaben in Abschnitt IV.2 berechnet worden und dort in Tab. 2 zu finden.

Die Ergebnisse der Berechnung von K_c sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Alle aus Gleichgewichtsextinktionen berechneten K_c -Werte sind Mittelwerte der Ergebnisse von je drei Einzelberechnungen aus den Extinktionen bei 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ .

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß die Schwankungen der für eine Temperatur berechneten K_c -Werte für den Mittelwert einen durchschnittlichen Fehler ergeben, der kleiner ist als der Fehler, der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlergrenzen der in (11) bzw. (14) eingehenden Größen zu erwarten ist.

Allerdings sind diese beiden Fehler nicht ohne weiteres vergleich-

p _H -Wert der Reaktionslösung	Wasserstoff- ionen- aktivität	E bei					
		20,0±0,1°C		30,0±0,1°C 40,0±0,1°C 50,0±0,1°C			
		c _o = (0,0025 ±3.10 ⁻⁶) _m		c _o = (0,01±3.10 ⁻⁶) _m			
0,08±0,02	(0,832 ±0,039) _n	420 mμ	0,104	0,454	0,446	0,436	0,428
		440 mμ	0,081	0,349	0,346	0,342	0,338
		570 mμ	0,086	0,364	0,361	0,358	0,354
0,19±0,02	(0,646 ±0,030) _n	420 mμ	0,106	0,476	0,470	0,462	0,454
		440 mμ	0,083	0,360	0,358	0,356	0,352
		570 mμ	0,088	0,381	0,379	0,375	0,372
0,35±0,02	(0,447 ±0,020) _n	420 mμ		0,520	0,512	0,502	0,492
		440 mμ		0,389	0,386	0,382	0,380
		570 mμ		0,412	0,408	0,404	0,400
0,62±0,02	(0,240 ±0,011) _n	420 mμ		0,586	0,570	0,560	0,550
		440 mμ		0,433	0,426	0,423	0,420
		570 mμ		0,457	0,448	0,444	0,439

Tab. 3. Extinktionen von Gleichgewichtslösungen bei den Wellenlängen 420 mμ, 440 mμ und 570 mμ für die Schichtdicke 1 cm. Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen kann man den Fehler von E zu etwa ±0,002 abschätzen.

bar. Die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für K_c erhaltene Fehlergrenze folgt aus den Fehlern von c_o, K_{1c}, K_{2c}, c_{ox₂} und a_H bei Berechnung nach (11), bzw. aus den Fehlern von c_o, K_{1c}, K_{2c}, ε_{ox}, ε_{ox₂}, E und a_H bei Berechnung nach (14). Nachdem aber K_{1c} und K_{2c}, bzw. K_{1c}, K_{2c}, ε_{ox} und ε_{ox₂}, als Konstanten in (11) bzw. (14) eingehen, können die Schwankungen der für eine Temperatur ermittelten K_c-Werte nicht mit der Ungenauigkeit dieser Größen erklärt werden.

Um beurteilen zu können, ob die Abweichung der einzelnen K_c-Werte von ihrem Mittelwert im Rahmen der zu erwartenden Fehler liegt, muß man deshalb den durchschnittlichen Fehler des Mittelwertes vergleichen mit dem Fehler, der aus der Unsicherheit von c_o, c_{ox₂} und a_H, bzw. c_o, E und a_H, für K_c resultiert.

Der Einfluß der Fehler von K_{1c} und K_{2c} auf den Gesamtfehler ist

pH-Wert	Wasserstoff- ionen- aktivität	des Reaktionsmediums	$K_c [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}]$ bei		
			20,0±0,1°C	30,0±0,1°C	40,0±0,1°C
			berechnet nach (11) aus den Gleichgewichts- konzentrationen	berechnet nach (14) aus den Gleichgewichtsextinktionen	
			$c_0 = (0,01 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ m}$	$c_0 = (0,0025 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ m}$	$c_0 = (0,01 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ m}$
0,08±0,02	(0,832 ±0,039)n		3,9·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	4,3·10 ⁻²
0,19±0,02	(0,646 ±0,030)n		3,8·10 ⁻²	3,7·10 ⁻²	4,6·10 ⁻²
0,35±0,02	(0,447 ±0,020)n		3,9·10 ⁻²		4,0·10 ⁻²
0,62±0,02	(0,240 ±0,011)n		2,9·10 ⁻²		3,8·10 ⁻²
Mittelwert (Fehlerangabe: durchschnittl. Fehler des Mittelwertes)	(3,6 ±0,2)·10 ⁻²		(3,7 ±0,3)·10 ⁻²	(4,3 ±0,2)·10 ⁻²	(5,1 ±0,3)·10 ⁻²
Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungs- gesetz	±0,4·10 ⁻²		±0,5·10 ⁻²	±0,6·10 ⁻²	±0,7·10 ⁻²
					(5,9 ±0,4)·10 ⁻²
					±0,8·10 ⁻²

Tab. 4. Nach (11) bzw. (14) berechnete Werte der Gleichgewichtskonstanten $K_c [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}]$.

nur gering, obwohl K_{10} und K_{20} mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Bei der Berechnung von K_c aus den Gleichgewichtskonzentrationen ist deshalb die aus den Fehlern von c_o , c_{ox_2} und a_H folgende Fehlergrenze nur wenig kleiner als die aus den Fehler $\bar{n}$ aller in (11) eingehenden Größen resultierende Ungenauigkeit. Für die aus den Gleichgewichtsextinktionen berechneten K_c -Werte ergeben die Fehler von c_o , E und a_H , die in diesem Fall die Abweichungen vom Mittelwert erklären, eine Unsicherheit von etwa 75 % der in der untersten Spalte von Tab. 4 angegebenen Fehlergrenzen.

In jedem Fall ist also der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes, der ein Maß für die beobachteten Abweichungen der einzelnen K_c -Werte vom Mittelwert ist, kleiner, als nach den Fehlern von c_o , c_{ox_2} und a_H , bzw. c_o , E und a_H , zu erwarten ist. Demnach ist die Konstanz von K_c zufriedenstellend.

Allerdings sind die Abweichungen vom Mittelwert so beschaffen, daß ein leichter Gang von K_c mit dem p_H -Wert zu beobachten ist. Obwohl, wie festgestellt, der daraus resultierende Fehler unter dem Fehler liegt, der aus der Ungenauigkeit der zur Berechnung von K_c benutzten Größen folgt, wurden verschiedene Versuche unternommen, diesen Gang zu interpretieren. Eine Erklärung wurde aber nicht gefunden. Alle Interpretationsversuche verlangen einen stärker ausgeprägten Gang von K_c mit dem p_H -Wert. Damit ist zwar nicht einwandfrei geklärt, ob der beobachtete Gang zufällig ist oder ob er reale Bedeutung hat. Im Hinblick darauf aber, daß der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes hinreichend erklärt wird durch den nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhaltenen Fehler, erscheint es gerechtfertigt, K_c in den Fehlergrenzen, die durch die Unsicherheit der in (11) bzw. (14) eingehenden Größen bestimmt sind, als Konstante zu betrachten.

K_c wurde für 20,0°C auch aus den Gleichgewichtsextinktionen von Lösungen der Anfangskonzentration $c_o = 0,0025$ m an $Crox_2(H_2O)_2$ bei den p_H -Werten 0,08 und 0,19 berechnet. Die erhaltenen Werte sind identisch mit den für Lösungen der Anfangskonzentration 0,01 m unter sonst gleichen Bedingungen berechneten.

Nicht nur die Tatsache, daß man aus den Spektren von Gleichgewichtslösungen verschiedener p_H -Werte für das Spektrum von $Crox(H_2O)_4$ identische Ergebnisse erhält, sondern auch die Konstanz von K_c für Gleichgewichtslösungen verschiedener p_H -Werte und Anfangskonzentrationen rechtfertigt also die durch (3) gegebene Interpretation des hier untersuchten Gleichgewichtes.

Bei Rechnungen im weiteren Verlauf dieser Untersuchung werden die in Tab. 4 angegebenen Mittelwerte mit den nach dem Fehlerfortpflanzungsge-

setz erhaltenen Fehlern benutzt. Für $20,0^{\circ}\text{C}$ wird wegen der etwas größeren Genauigkeit der aus den Gleichgewichtskonzentrationen berechnete Wert verwendet.

Für die nach (16) definierten Dissoziationskonstanten erhält man mit

$$K_c^{(d)} = K_c \cdot K_{1c} \cdot K_{2c}$$

$$K_c^{(d)} = (3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 20,0^{\circ}\text{C,}$$

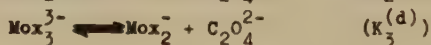
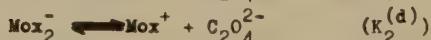
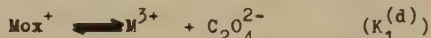
$$K_c^{(d)} = (4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 30,0^{\circ}\text{C,}$$

$$K_c^{(d)} = (4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-7} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 40,0^{\circ}\text{C,}$$

$$K_c^{(d)} = (4,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ [mol.l}^{-1}\text{] bei } 50,0^{\circ}\text{C.}$$

Die angegebenen Fehler sind nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern von K_c , K_{1c} und K_{2c} berechnet. Auf den Fehler von $K_c^{(d)}$ haben die vergleichsweise großen Fehler von K_{1c} und K_{2c} , anders als bei der Berechnung von K_c , einen beträchtlichen Einfluß.

In Tab. 5 sind aus der Literatur die Dissoziationskonstanten für die Oxalatokomplexe einiger dreiwertiger Metalle zusammengestellt. Die angegebenen Konstanten beziehen sich auf ein Gleichgewichtssystem



M =	Fe(III) ⁴¹⁾	Al(III) ¹⁵⁾	Cr(III) ¹⁵⁾	Mn(III) ³⁸⁾
$K_1^{(d)}$	$0,7 \cdot 10^{-8}$			$\frac{1}{9,5 \cdot 10^9} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$K_2^{(d)}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$		$\frac{1}{3,9 \cdot 10^6} = 2,6 \cdot 10^{-7}$
$K_3^{(d)}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{7,1 \cdot 10^2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5. Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten einiger Oxalatokomplexe nach Literaturangaben.

Die Konstanten der Mn(III)-Komplexe wurden aus den von H.TAUBE³⁸⁾ angegebenen Stabilitätskonstanten erhalten.

Nach Tab. 5 nimmt die Stabilität der Oxalatokomplexe zu mit abnehmender Zahl der Oxalatliganden.

Vergleicht man die in dieser Untersuchung für die Dissoziation von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bei $30,0^\circ\text{C}$ erhaltene Konstante

$$K_{\text{C}}^{(\text{d})} = 4,2 \cdot 10^{-7} [\text{mol.l}^{-1}] \quad (= K_2^{(\text{d})} \text{ in Tab. 5})$$

mit der von DUTT und SUR¹⁵⁾ bei 32°C gefundenen Konstanten für die Dissoziation von Crox_3^{3-} ($K_3^{(\text{d})}$ in Tab. 5), so sieht man, daß die für die Oxalatokomplexe von Mn(III), Al(III) und Fe(III) festgestellte Gesetzmäßigkeit bezüglich ihrer Stabilität auch für $\text{M} = \text{Cr(III)}$ gilt.

IV. 4. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie, der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{C} , die Reaktionsenthalpie ΔH_{C} und die Reaktionsentropie ΔS_{C} werden für das Gleichgewicht (3) unter Berücksichtigung der Oxalsäuredissoziation aus den in IV.3.d, Tab. 4, für $20,0^\circ$, $30,0^\circ$, $40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$ angegebenen Werten der Gleichgewichtskonstanten K_{C} berechnet. Wie diese beziehen sich die erhaltenen Werte von ΔG_{C} , ΔH_{C} und ΔS_{C} auf die Gleichgewichtsreaktion in Lösungen der Ionenstärke 1.

Die freie Reaktionsenthalpie ist gegeben durch

$$(17) \quad \Delta G_{\text{C}} = -RT \cdot \ln K_{\text{C}},$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und K_{C} die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Man erhält bei $20,0^\circ\text{C}$ $\Delta G_{\text{C}} = +(1,94 \pm 0,06) [\text{kcal.mol}^{-1}]$,

bei $30,0^\circ\text{C}$ $\Delta G_{\text{C}} = +(1,90 \pm 0,08) [\text{kcal.mol}^{-1}]$,

bei $40,0^\circ\text{C}$ $\Delta G_{\text{C}} = +(1,85 \pm 0,08) [\text{kcal.mol}^{-1}]$,

bei $50,0^\circ\text{C}$ $\Delta G_{\text{C}} = +(1,82 \pm 0,08) [\text{kcal.mol}^{-1}]$.

Die angegebenen Fehler resultieren aus den Fehlern von K_{C} .

Die Reaktionsenthalpie ΔH_{C} läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit von K_{C} berechnen, wenn man annehmen kann, daß ΔH_{C} gegen eine Temperaturänderung konstant ist. Für kleine Temperaturbereiche ist diese Voraussetzung erfüllt.

Es ist

$$(18) \quad \frac{\partial \ln K_{\text{C}}}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{C}}}{RT^2},$$

woraus mit $\Delta H_c = \text{const}$ folgt

$$(19) \quad \ln K_c = - \frac{\Delta H_c}{R \cdot T} + C.$$

Trägt man $\log K_c$ gegen $\frac{1}{T}$ auf (Abb. 7), so kann aus der Steigung ΔH_c bestimmt werden. Im vorliegenden Fall erhält man

$$\Delta H_c = +3,10 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]}.$$

Integriert man (18) zwischen $T_{(1)}$ und $T_{(2)}$ unter der Annahme, daß ΔH_c konstant ist, so erhält man

$$(20) \quad \Delta H_c = 2,303 \cdot R \cdot T_{(1)} \cdot T_{(2)} \cdot \frac{\log K_{c(1)} - \log K_{c(2)}}{T_{(1)} - T_{(2)}},$$

mit R = Gaskonstante,

$K_{c(1)}$ = Gleichgewichtskonstante bei der absoluten Temperatur $T_{(1)}$,

$K_{c(2)}$ = Gleichgewichtskonstante bei der absoluten Temperatur $T_{(2)}$.

Mit (20) kann man ΔH_c für verschiedene Kombinationen von T , K_c -Wertepaaren ausrechnen. Als Mittelwert der Ergebnisse für die sechs Kombinationsmöglichkeiten der bei den Temperaturen $20,0^\circ$, $30,0^\circ$, $40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$ bestimmten Gleichgewichtskonstanten erhält man

$$\Delta H_c = +(3,11 \pm 2,96) \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]}.$$

Der angegebene Fehler folgt im wesentlichen aus den Fehlern von $K_{c(1)}$ und $K_{c(2)}$.

Die Reaktionsentropie ist gegeben durch

$$(21) \quad \Delta S_c = \frac{\Delta H_c - \Delta G_c}{T},$$

wenn ΔH_c die Reaktionsenthalpie und ΔG_c die freie Reaktionsenthalpie bei der absoluten Temperatur T ist.

Man erhält $\Delta S_c = +(3,99 \pm 10,10) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]}$ für $20,0^\circ\text{C}$,

$\Delta S_c = +(3,99 \pm 9,76) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]}$ für $30,0^\circ\text{C}$,

$\Delta S_c = +(4,02 \pm 9,45) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]}$ für $40,0^\circ\text{C}$,

$\Delta S_c = +(3,99 \pm 9,16) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]}$ für $50,0^\circ\text{C}$.

Die Reaktionsentropie ist also anzugeben mit

$$\Delta S_c = +(4 \pm 10) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]}.$$

Die große Fehlergrenze ist auf den Fehler von ΔH_c zurückzuführen.

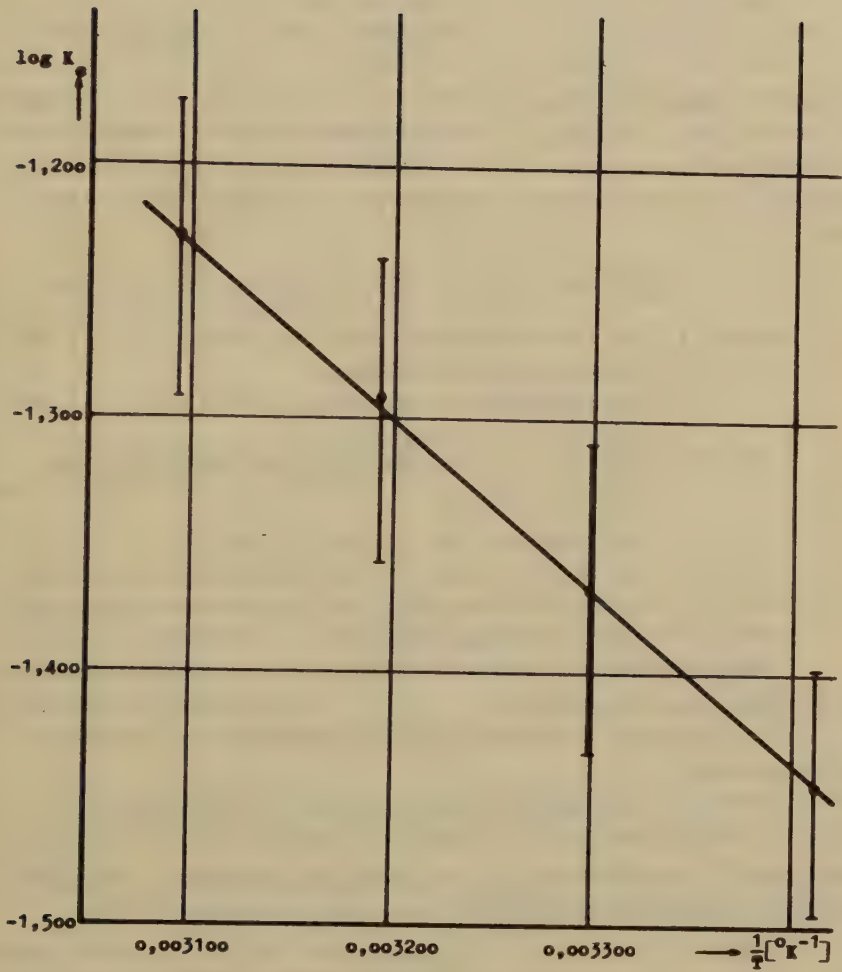
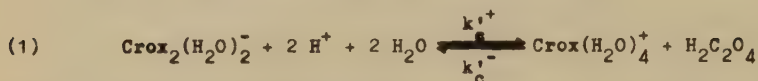


Abb. 7. $\log K_a$, aufgetragen gegen $\frac{1}{T}$.

V. KINETIK DER GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG.

V. 1. Aufstellung des Zeitgesetzes und Integration.

Wenn die Einstellung des Gleichgewichtes



die Geschwindigkeit der Vorgänge in den hier untersuchten sauren Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bestimmt, so wird die Veränderung der Konzentration von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ mit der Zeit, d.h. die Geschwindigkeit mit der dieses Ion entsteht und mit der sich damit Gleichgewicht (1) einstellt, beschrieben durch

$$(2) \quad \frac{dc'_{\text{ox}}}{dt} = k_c' \cdot c'_{\text{ox}_2} \cdot a_{\text{H}}'^2 - k_c^- \cdot c'_{\text{ox}} \cdot c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

In (2) bedeutet k_c^+ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der in (1) nach rechts gerichteten Reaktion,

k_c^- die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der in (1) nach links gerichteten Reaktion,

c'_{ox_2} , c'_{ox} , $c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ die Konzentrationen der Reaktionspartner zur Zeit t und

a_{H}' die Wasserstoffionenaktivität zur Zeit t .

Zur Unterscheidung von den Gleichgewichtskonzentrationen, bzw. -aktivitäten, sind die hier verwendeten Symbole mit ' gekennzeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf Reaktionen in Lösungen der Ionenstärke c .

Die Konzentration des Lösungsmittels Wasser wird in (2) als konstant angesehen.

Nachdem die Oxalsäuredissociation schnell verläuft gegen die durch (2) charakterisierte Einstellung des Gleichgewichts (1), ist $c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ außer durch (2) auch durch die auf eine Lösung der Ionenstärke c bezogenen Dissoziationskonstanten der Oxalsäure

$$(3) \quad K_{1c} = \frac{c'_{\text{HC}_2\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}}'}{c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

und

$$(4) \quad K_{2c} = \frac{c'_{C_2O_4} \cdot a'_H}{c'_{HC_2O_4}}$$

bestimmt, wobei $c'_{HC_2O_4}$ und $c'_{C_2O_4}$ die Konzentrationen von $HC_2O_4^-$ und $C_2O_4^{2-}$ zur Zeit t bedeuten.

Außerdem gelten die Überlegungen in Abschnitt IV.3.a bezüglich des Zusammenhangs zwischen den Konzentrationen des $Crox(H_2O)_4^+$ -Ions und der Oxalsäure, bzw. ihrer Dissoziationsprodukte, für den Fall, daß zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung weder $Crox(H_2O)_4^+$ noch ungebundene Oxalsäure vorliegt, auch abseits des Gleichgewichts.

Es ist deshalb [vergl. IV.3.a, Gl.(10)]

$$(5) \quad c'_{ox} = c'_{H_2C_2O_4} + c'_{HC_2O_4} + c'_{C_2O_4}$$

Aus (3), (4) und (5) folgt für die Konzentration der undissoziierten freien Oxalsäure zur beliebigen Zeit t

$$(6) \quad c'_{H_2C_2O_4} = \frac{c'_{ox} \cdot a'^2_H}{a'^2_H + K_{1c} \cdot a'_H + K_{1c} \cdot K_{2c}}$$

Aus der Bedingung für die Gültigkeit von (5) bzw. (6), daß ursprünglich kein $Crox(H_2O)_4^+$ vorhanden ist, folgt außerdem

$$(7) \quad c_o = c'_{ox} + c'_{ox_2}$$

wobei c_o die Konzentration von $Crox_2(H_2O)_2^-$ zur Zeit $t = 0$ ist. Die Summe der zu einer beliebigen Zeit t vorhandenen Konzentrationen der Chromkomplexe muß immer gleich der Konzentration von $Crox_2(H_2O)_2^-$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung sein.

Mit (6) und (7) erhält man für das Zeitgesetz (2)

$$(8) \quad \frac{dc'_{ox}}{dt} = k_c^+ \cdot (c_o - c'_{ox}) \cdot a'^2_H - k_c^- \cdot c'_{ox} \cdot \frac{a'^2_H}{a'^2_H + K_{1c} \cdot a'_H + K_{1c} \cdot K_{2c}}$$

Wenn (1) die Geschwindigkeit der beobachteten Gleichgewichtseinstellung bestimmt, so ist die Gleichgewichtskonstante K_e durch die Geschwindigkeitskonstanten definiert als

$$(9) \quad K_e = \frac{k_c^+}{k_c^-}$$

Damit kann man für (8) schreiben

$$(10) \quad \frac{dc'_{ox}}{dt} = k'_o \cdot K_o \cdot a_H^2 \cdot (c_o - c'_{ox}) - k'_c \cdot \frac{a_H^2}{a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c}} \cdot c'_{ox}^2$$

Da die Wasserstoffionenaktivität groß ist gegen die Konzentrationen der übrigen reagierenden Komponenten, kann sie, wie schon in Abschnitt IV.3.b festgestellt wurde, als praktisch konstant betrachtet werden.

Die Differentialgleichung (10) läßt sich deshalb mit Hilfe einer Partialbruchzerlegung integrieren (vergl.⁹⁾).

Man kann (10) umformen und erhält

$$\frac{dc'_{ox}}{dt} = -k'_c \cdot a_H^2 \cdot \left(\frac{1}{a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c}} \cdot c'_{ox}^2 + K_c \cdot c'_{ox} - K_c \cdot c_o \right)$$

oder mit

$$\begin{aligned} c'_{ox} &= x, \\ \frac{1}{a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c}} &= a, \\ K_c &= b, \\ -K_c \cdot c_o &= c, \end{aligned}$$

$$(11) \quad \frac{dx}{a \cdot x^2 + b \cdot x + c} = -k'_c \cdot a_H^2 \cdot dt$$

Integration ergibt

$$(12) \quad -k'_c \cdot a_H^2 \cdot t = \int \frac{dx}{a \cdot x^2 + b \cdot x + c}$$

Der Integrand wird in zwei Partialbrüche zerlegt:

$$\frac{1}{a \cdot x^2 + b \cdot x + c} = \frac{\frac{1}{a}}{x^2 + \frac{b}{a} \cdot x + \frac{c}{a}} = \frac{Z_1}{x + \frac{b}{2a} - \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac}} + \frac{Z_2}{x + \frac{b}{2a} + \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac}}$$

Die Wurzel ist, wie nach Ersetzen von a, b und c durch die ursprünglichen Ausdrücke zu sehen ist, stets reell.

Für Z_1 und Z_2 folgt mit $Z_2 = -Z_1$

$$Z_1 = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}}; \quad Z_2 = -\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}}$$

Es ist also

$$\frac{1}{a \cdot x^2 + b \cdot x + c} = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac} \cdot \left[x + \frac{b}{2a} - \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac} \right]} - \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac} \cdot \left[x + \frac{b}{2a} + \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac} \right]} .$$

Man kann damit das in (12) stehende Integral zerlegen und erhält

$$(13) \quad -k_c' \cdot a_H'^2 \cdot t = \int \frac{dx}{\sqrt{b^2 - 4ac} \cdot \left[x + \frac{b}{2a} - \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac} \right]} - \int \frac{dx}{\sqrt{b^2 - 4ac} \cdot \left[x + \frac{b}{2a} + \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac} \right]} .$$

Die Integration nach der Substitutionsmethode bietet nunmehr keine Schwierigkeiten.

Man erhält

$$-k_c' \cdot a_H'^2 \cdot t = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \cdot \ln \frac{x + \frac{b}{2a} - \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac}}{x + \frac{b}{2a} + \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 - 4ac}} + C .$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $x = c_{Ox}' = 0$, woraus für die Integrationskonstante folgt

$$C = -\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \cdot \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{b + \sqrt{b^2 - 4ac}} .$$

Man erhält also für (11)

$$k_c' \cdot a_H'^2 \cdot t = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \cdot \ln \frac{(b - \sqrt{b^2 - 4ac}) \cdot x + 2c}{(b + \sqrt{b^2 - 4ac}) \cdot x + 2c} .$$

Setzt man für a , b , c und x die ursprünglichen Ausdrücke wieder ein und bezieht auf den dekadischen Logarithmus, so erhält man schließlich

$$(14) \quad k_c' = \frac{2,303}{t \cdot a_H'^2 \cdot F'} \cdot \log \frac{(K_c - F') \cdot c_{Ox}' - 2c_0 K_c}{(K_c + F') \cdot c_{Ox}' - 2c_0 K_c} ,$$

mit

$$F' = \sqrt{K_c(K_c + \frac{4c_0}{a_H'^2 + K_{1c} \cdot a_H' + K_{1c} \cdot K_{2c}})} .$$

Gl.(14) ermöglicht es, die Geschwindigkeitskonstante der in Gleichgewicht (1) nach links gerichteten Reaktion zu berechnen, wenn die Gleichgewichtskonstante K_O , die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure K_{1O} und K_{2O} und die Veränderung der Konzentration von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ mit der Zeit bekannt sind. Voraussetzung für die Gültigkeit von (14) ist, daß die Veränderung der Wasserstoffionenaktivität während der Gleichgewichtseinstellung praktisch vernachlässigbar ist und daß zu Beginn der Reaktion weder $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ noch ungebundene Oxalsäure vorliegt. Weiter muß die Oxalsäuredissoziation schnell verlaufen gegenüber der Gleichgewichtseinstellung.

Die Geschwindigkeitskonstante der in Gleichgewicht (1) nach rechts gerichteten Reaktion ist nach (9) gegeben durch

$$k_c'^+ = K_O \cdot k_c'^-.$$

Die Einstellung des Gleichgewichts wurde spektralphotometrisch verfolgt. Die Extinktion E' der untersuchten Lösung ist zu einer beliebigen Zeit t gegeben durch

$$(15) \quad E' = c'_{\text{ox}} \cdot \xi_{\text{ox}} + c'_{\text{ox}_2} \cdot \xi_{\text{ox}_2},$$

wenn ξ_{ox} und ξ_{ox_2} die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ sind und bei der betreffenden Wellenlänge nur die beiden Chromkomplexe zur Absorption beitragen (vergl. IV.2). Mit (7) erhält man aus (15)

$$(16) \quad c'_{\text{ox}} = \frac{E' - c_o \cdot \xi_{\text{ox}_2}}{\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2}}.$$

Um aus den als Funktion der Reaktionszeit gemessenen Extinktionen direkt $k_c'^-$ berechnen zu können, wird c'_{ox} in (14) nach (16) ersetzt und man erhält

$$(17) \quad k_c'^- = \frac{2,303}{t \cdot a_H^2 \cdot F'} \cdot \log \frac{(K_O - F') \cdot (E' - c_o \cdot \xi_{\text{ox}_2}) - 2c_o \cdot K_O \cdot (\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2})}{(K_O + F') \cdot (E' - c_o \cdot \xi_{\text{ox}_2}) - 2c_o \cdot K_O \cdot (\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2})}.$$

Zu den für die Gültigkeit von Gl.(14) gestellten Bedingungen kommt noch, daß weder Oxalsäure und ihre Dissoziationsprodukte noch die übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen bei der Wellenlänge absorbieren dürfen, bei der E' gemessen wird.

V. 2. Diskussion des Zeitgesetzes.

Nach (17) wurde k'_0 für die Gleichgewichtseinstellung in Lösungen der Anfangskonzentration $c_0 = 0,01$ m an cis-Crox₂(H₂O)₂⁻, der p_H -Werte 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 und der Ionenstärke $\mu = 1$ aus den in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ gemessenen Extinktionen E' berechnet. Für K_c wurden die in IV.3.d, für K_{1c} und K_{2c} die in IV.3.b angegebenen Werte eingesetzt. ξ_{ox} ist in Abschnitt IV.2 zu finden. ξ_{ox_2} wurde schon in einer früheren Untersuchung ⁴⁾ bestimmt. a'_H ist durch die angegebenen p_H -Werte definiert.

Man erhält auf diese Weise für k'_0 bei 20,0°C in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenaktivität folgende Werte:

a'_H	k'_0 [h ⁻¹ .mol ⁻¹ .l]
0,832 $\pm$ 0,039 n	0,121 $\pm$ 0,001 bzw. $\pm$ 0,016
0,646 $\pm$ 0,030 n	0,131 $\pm$ 0,001 $\pm$ 0,017
0,447 $\pm$ 0,020 n	0,219 $\pm$ 0,004 $\pm$ 0,028
0,240 $\pm$ 0,011 n	0,406 $\pm$ 0,010 $\pm$ 0,053

Die angegebenen k'_0 -Werte sind die Mittelwerte von insgesamt 30 Einzelwerten, die für zehn verschiedene Reaktionszeiten jeweils bei den genannten drei Wellenlängen berechnet wurden.

Es sind zwei Fehler angegeben. Der erste ist der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes und ist als Maß für die Schwankung der k'_0 -Werte um den Mittelwert zu betrachten. Der zweite Fehler resultiert nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern aller in (17) eingehenden Größen und gibt damit die tatsächliche Unsicherheit von k'_0 an.

Wie man sieht, zeigen die nach (17) berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine deutliche Abhängigkeit von der Wasserstoffionenaktivität.

Außerdem beziehen sich die angegebenen Mittelwerte nicht auf die gesamte Reaktionszeit. Berechnet man k'_0 für eine der angegebenen Wasserstoffionenaktivitäten aus E' nach verschiedener Reaktionsdauer, so erhält man für den Anfang der Gleichgewichtseinstellung höhere k'_0 -Werte, die mit fortschreitender Reaktion kleiner und nach etwa einem Zehntel der zur Einstellung des Gleichgewichts insgesamt benötigten Zeit praktisch konstant werden. Die angeführten Mittelwerte gelten für den Reaktionsbereich mit, für eine Wasserstoffionenaktivität, konstantem k'_0 , d.h. für etwa neun Zehntel der Gesamtreaktionszeit.

Die in diesem Bereich für konstante Wasserstoffionenaktivität erhaltene Konstanz von k_c'' kann geprüft werden, indem man den durchschnittlichen Fehler des Mittelwertes, der aus den Abweichungen der für verschiedene Reaktionszeiten erhaltenen k_c'' vom Mittelwert berechnet wird, mit dem Fehler vergleicht, der aus der Unsicherheit von E' und t nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgt. Die anderen in (17) eingehenden Größen wirken bei der Berechnung von k_c'' für konstante Wasserstoffionenaktivität als Konstanten. Deren Fehler können deshalb Schwankungen der Einzelwerte von k_c'' um den Mittelwert nicht erklären.

Der aus den Fehlern von E' ($\pm 0,002$) und t ($\pm 0,2$ Stunden) erhaltene reduzierte Fehler ist etwas größer als der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes. k_c'' ist nach Ablauf der Anfangsperiode also etwa so konstant, wie man infolge der Ungenauigkeit von E' und t erwarten darf. Dies gilt aber nur, wenn k_c'' bei jeder der angegebenen Wasserstoffionenaktivitäten für sich betrachtet wird.

Qualitativ gleiche Ergebnisse erhält man aus den Extinktionsänderungen mit der Zeit bei $30,0^\circ$, $40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$.

Die Annahme, daß die Einstellung von Gleichgewicht (1) die Geschwindigkeit der beobachteten Extinktionsänderung saurer Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ mit der Zeit bestimmt, führt also zu einem Zeitgesetz (17), das zwar bei einer Wasserstoffionenaktivität die zeitliche Veränderung der Extinktion für einen großen Reaktionsbereich hinreichend erklärt, das aber in zweifacher Hinsicht nicht zufriedenstellt. Erstens sind die für Lösungen verschiedener Wasserstoffionenaktivitäten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nicht miteinander identisch. Zweitens ändert sich zu Beginn der Reaktion die Extinktion mit der Zeit stärker als nach (17) zu erwarten ist.

Die zum Zeitgesetz (17) führende Annahme, daß die Geschwindigkeit der durch den beobachteten Extinktionsabfall charakterisierten Reaktion bestimmt ist durch die Einstellung von Gleichgewicht (1), bedarf also einer Korrektur.

V. 3. Korrektur des Zeitgesetzes.

Ausgehend von (17) soll zunächst versucht werden, für die Gleichgewichtseinstellung ein Zeitgesetz zu finden, das als Geschwindigkeitskonstante eine echte, von der Wasserstoffionenaktivität des Reaktionsmediums unabhängige Konstante enthält.

Zu diesem Zweck wird versuchsweise angenommen, daß der funktiona-

1e Zusammenhang zwischen k'_c und a'_H durch

$$(18) \quad A = k'_c \cdot a_H^x$$

gegeben ist, d.h. daß das Produkt aus den gegen a'_H inkonstanten k'_c -Werten und der Wasserstoffionenaktivität in einer noch unbekannten Potenz x eine echte Konstante A ist.

Zur Abschätzung von x kann man die in Abschnitt V.2 für k'_c und a'_H angegebenen vier Wertepaare in (18) einsetzen. Man erhält vier Gleichungen für A und x , von denen man je zwei zur Bestimmung von x kombinieren kann. Die so erhaltenen Werte von x ergeben als Mittelwert

$$\bar{x} = 0,96.$$

(18) gibt demnach mit $x = 1$ den Zusammenhang zwischen k'_c und a'_H wieder.

Die durch das Zeitgesetz (17) definierten k'_c -Werte sind also mit der Wasserstoffionenaktivität zu multiplizieren, um Konstanz zu erreichen. Dementsprechend darf die Wasserstoffionenaktivität im Nenner des in (17) vor dem Logarithmus stehenden Bruches nicht in der zweiten Potenz, sondern nur in der ersten auftreten.

Durch diese modifizierte Form von (17) ist nicht mehr k'_c definiert, sondern die echte Konstante A , die mit k'_c nach (18) zusammenhängt.

Es ist also eine Reaktion mit einem Zeitgesetz zu finden, das sich von (17) dadurch unterscheidet, daß im Nenner des vor dem Logarithmus stehenden Bruches an Stelle von a_H^2 nur a'_H steht.

Wie man leicht sieht, hängt die Potenz, mit der a'_H in das Zeitgesetz eingeht, vom Faktor ab, mit dem H^+ an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion beteiligt ist. An dieser darf, um die an das Zeitgesetz gestellte Forderung zu erfüllen, pro $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ nur ein Wasserstoffion teilnehmen. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion kann also nicht mit Gleichgewicht (1) identisch sein.

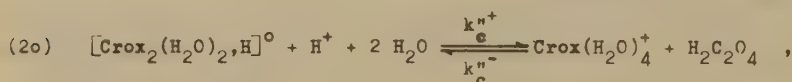
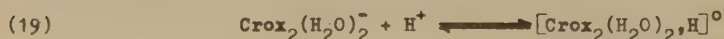
Andererseits sind die in IV.3.d für verschiedene Wasserstoffionenaktivitäten erhaltenen Werte der Gleichgewichtskonstanten miteinander in hinreichender Übereinstimmung, wenn man pro $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ die Beteiligung von zwei Wasserstoffionen am Gleichgewicht annimmt (vergl. auch IV.3.c), während sie einen beträchtlichen Gang mit a_H zeigen, wenn man nur mit einem Proton rechnet.

Die Interpretation der Gleichgewichtskonzentrationen bzw. -extinktionen durch ein Gleichgewicht an dem zwei Protonen teilnehmen ist also sehr wahrscheinlich.

Infolgedessen führt die Forderung, daß an der Reaktion, die die

Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bestimmt, nur ein Proton beteiligt sein soll zu dem Schluß, daß die in IV.3.d für das Gleichgewicht (1) berechneten Gleichgewichtskonstanten ein Bruttogleichgewicht charakterisieren, das sich, im einfachsten Fall, aus zwei Gleichgewichten zusammensetzt: einem geschwindigkeitsbestimmenden und einem vergleichsweise schnell verlaufenden. Es ist anzunehmen, daß an beiden Schritten ein Proton teilnimmt, womit das Bruttogleichgewicht in der beobachteten Weise von der Wasserstoffionenaktivität abhängt.

Die von verschiedenen Autoren geäußerte Ansicht, daß Oxalatokomplexe in saurer Lösung zum Teil Protonenaddukte bilden (vergl. z.B.^{5),23), 27}), sowie Abschnitt IV.1.c), läßt vermuten, daß die schnell verlaufende Reaktion ein Protonierungsgleichgewicht ist und daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch ein zweites Gleichgewicht zwischen dem protonierten Komplex und einem weiteren Proton bestimmt wird. Man müßte demnach Gleichgewicht (1) auffassen als Bruttogleichgewicht von



wobei (19) schnell gegen (20) ist.

Um beurteilen zu können, ob die experimentellen Ergebnisse durch (19) und (20) zufriedenstellend erfüllt werden, müssen neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch die individuellen Gleichgewichtskonstanten für (19) und (20) berechnet werden.

Die Gleichgewichtskonstante des schnellen Vorgleichgewichts (19) ist definiert als

$$(19a) \quad K_c''(\text{vor}) = \frac{c_{\text{ox}_2\text{H}}}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_{\text{H}}},$$

die von (20), unter der Voraussetzung, daß die Konzentration des Wassers praktisch konstant ist und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden kann, als

$$(20a) \quad K_c''(\text{g}) = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2\text{H}} \cdot a_{\text{H}}} = \frac{k_c'''}{k_c''}.$$

In (19a) und (20a) bedeuten $c_{\text{ox}_2\text{H}}$, c_{ox_2} , c_{ox} , $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ die Gleich-

gewichtskonzentrationen von $[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2, \text{H}]^0$, $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und a_{H} die Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht.

Für das Bruttogleichgewicht gilt

$$(21) \quad K_c'' = K_c''(\text{vor}) \cdot K_c''(\text{g}) = \frac{c_{\text{ox}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_{\text{H}}^2}.$$

Nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung weder $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ noch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, bzw. deren Dissoziationsprodukte, vorhanden waren, muß die Summe der Konzentrationen der im Gleichgewicht vorliegenden Chromkomplexe gleich der Anfangskonzentration c_0 von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ sein, d.h.

$$(22) \quad c_0 = c_{\text{ox}} + c_{\text{ox}_2} + c_{\text{ox}_2\text{H}}.$$

Außerdem ist die Gleichgewichtskonzentration von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ gleich der Gesamtkonzentration der Oxalsäure und ihrer Dissoziationsprodukte

$$(23) \quad c_{\text{ox}} = c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + c_{\text{HC}_2\text{O}_4} + c_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

(vergl. Abschnitt IV.3.a).

Die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sind außerdem bestimmt durch die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure K_{1c} und K_{2c} .

Bei Berücksichtigung dieser Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der Gleichgewichtspartner erhält man für (21)

$$(24) \quad K_c'' = K_c''(\text{vor}) \cdot K_c''(\text{g}) = \frac{[c_0 - (1 + K_c''(\text{vor}) \cdot a_{\text{H}}) \cdot c_{\text{ox}_2}]^2}{c_{\text{ox}_2} \cdot (a_{\text{H}}^2 + K_{1c} \cdot a_{\text{H}} + K_{1c} \cdot K_{2c})}.$$

K_c'' kann durch die Gleichgewichtsextinktion E bestimmt werden, wenn bei der Wellenlänge, bei der E gemessen wird, die Absorption des protonierten Komplexes identisch ist mit der Absorption von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und außer den Chromkomplexen keine absorbierenden Substanzen vorliegen, d.h. wenn gilt

$$(25) \quad E = c_{\text{ox}} \cdot \epsilon_{\text{ox}} + (c_{\text{ox}_2} + c_{\text{ox}_2\text{H}}) \cdot \epsilon_{\text{ox}_2}$$

mit ϵ_{ox} = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und ϵ_{ox_2} = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

Die Voraussetzung, daß das Absorptionsverhalten des protonierten Komplexes gleich dem von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ist, wurde geprüft durch Vergleich

der Spektren von Lösungen des Dioxalatodiaquo-chromat(III)ions der p_H -Werte 0,08 und 4,00 bei 20,0°C. Wenn durch schnelles Arbeiten der für die stark saure Lösung beobachtete, langsame Extinktionsabfall vermieden wird (Messung mit dem selbstregistrierenden Beckmann DK 2 Spektralphotometer), sind die beiden Spektren zwischen 700 $m\mu$ und 240 $m\mu$ völlig identisch.

Oxalsäure und ihre Dissoziationsprodukte absorbieren bei Wellenlängen über 300 $m\mu$ nicht (vergl. IV.2).

Man erhält mit (19a) und (22) aus (25)

$$(26) \quad c_{ox_2} = \frac{E - c_o \cdot \epsilon_{ox}}{(1 + K''_{c(vor)} \cdot a_H) \cdot (\epsilon_{ox_2} - \epsilon_{ox})}$$

und damit nach (24) für die Gleichgewichtskonstante

$$(27) \quad K''_c = K''_{c(vor)} \cdot K''_c(g) = \frac{(1 + K''_{c(vor)} \cdot a_H) \cdot (c_o \epsilon_{ox_2} - E)^2}{(E - c_o \epsilon_{ox}) \cdot (\epsilon_{ox_2} - \epsilon_{ox}) \cdot (a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c})}$$

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist, nachdem (19) schnell gegen (20) sein soll, gegeben durch

$$(28) \quad \frac{dc'_{ox}}{dt} = k_c^{''+} \cdot c'_{ox_2H} \cdot a_H - k_c^{''-} \cdot c'_{ox} \cdot c'_{H_2C_2O_4},$$

wenn man die Konzentration des Lösungsmittels als konstant betrachtet und $k_c^{''+}$ bzw. $k_c^{''-}$ die Geschwindigkeitskonstante der in (20) nach rechts bzw. nach links gerichteten Reaktion ist. c'_{ox_2H} , c'_{ox} und $c'_{H_2C_2O_4}$ bedeuten die Konzentrationen der an (20) beteiligten Stoffe zur Zeit t . a_H ist die Wasserstoffionenaktivität zur Zeit t .

Da man annehmen kann, daß nicht nur die Protonenanlagerung nach (19) sondern auch die Oxalsäuredissoziation schnell gegen die Einstellung des Gleichgewichts (20) verläuft, ist c'_{ox_2H} zu jeder Zeit während der Gleichgewichtseinstellung bestimmt durch

$$(29) \quad K''_{c(vor)} = \frac{c'_{ox_2H}}{c'_{ox_2} \cdot a_H}$$

und $c'_{H_2C_2O_4}$ durch die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure K_{1c} und K_{2c} .

Nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung von den Reaktionspartnern nur $Crox_2(H_2O)_2^-$ neben H^+ vorhanden war, gilt außerdem

$$(30) \quad c_o = c'_{ox} + c'_{ox_2} + c'_{ox_2H} \quad \text{und}$$

$$(31) \quad c'_{ox} = c'_{H_2C_2O_4} + c'_{HC_2O_4} + c'_{C_2O_4} \quad (\text{vergl. V.1}).$$

Schließlich ist nach (20a)

$$K''_o(g) = \frac{k''_o}{k''_c}.$$

Durch Einsetzen der daraus für c'_{ox_2H} , $c'_{H_2C_2O_4}$ und k''_c berechneten Ausdrücke in (28) erhält man

$$(32) \quad \frac{dc'_{ox}}{dt} = k''_c K''_c(\text{vor}) K''_c(g) \frac{a_H^2}{1 + K''_c(\text{vor}) a_H} (c_o - c'_{ox}) - k''_c \frac{a_H^2}{a_H^2 + K_{1c} a_H + K_{1c} K_{2c}} c_{ox}^2.$$

Die Integration erfolgt mit $a_H = \text{const}$ (vergl. IV.3.b) völlig analog der Integration von (10). Als Ergebnis erhält man mit $c'_{ox} = 0$ für $t = 0$

$$(33) \quad k''_c = \frac{2,303(1 + K''_c(\text{vor}) a_H)}{t \cdot a_H^2 \cdot F''} \cdot \log \frac{(K''_c(\text{vor}) K''_c(g) - F'') c'_{ox} - 2 K''_c(\text{vor}) K''_c(g) c_o}{(K''_c(\text{vor}) K''_c(g) + F'') c'_{ox} - 2 K''_c(\text{vor}) K''_c(g) c_o}$$

mit

$$F'' = \left[K''_c(\text{vor}) \cdot K''_c(g) \cdot \left[K''_c(\text{vor}) \cdot K''_c(g) + \frac{4 c_o \cdot (1 + K''_c(\text{vor}) \cdot a_H)}{a_H^2 + K_{1c} a_H + K_{1c} K_{2c}} \right] \right].$$

Unter der Voraussetzung, daß die Absorptionseigenschaften von $[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2, \text{H}]$ und $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bei den Wellenlängen, bei denen die Gleichgewichtseinstellung verfolgt wird, identisch sind, gilt für den Zusammenhang zwischen der Extinktion der Lösung E' und der Konzentration von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zu einer beliebigen Zeit t

$$c'_{ox} = \frac{E' - c_o \cdot \xi_{ox_2}}{\xi_{ox} - \xi_{ox_2}}.$$

Damit erhält man für (33)

$$(34) \quad k''_c = \frac{2,303(1 + K''_c(\text{vor}) a_H)}{t \cdot a_H^2 \cdot F''} \cdot \log \frac{(K''_c(\text{vor}) K''_c(g) - F'') \cdot (E' - c_o \xi_{ox_2}) - 2 K''_c(\text{vor}) K''_c(g) c_o (\xi_{ox} - \xi_{ox_2})}{(K''_c(\text{vor}) K''_c(g) + F'') \cdot (E' - c_o \xi_{ox_2}) - 2 K''_c(\text{vor}) K''_c(g) c_o (\xi_{ox} - \xi_{ox_2})}.$$

Man kann nun leicht prüfen, ob der experimentelle Befund für das

untersuchte Gleichgewicht durch (27) und (34), d.h. durch die Gleichgewichte (19) und (20), besser erfüllt wird als durch (14) in Abschnitt IV. 3.a und (17) in diesem Abschnitt, d.h. durch das Gleichgewicht (1).

Die Forderung, daß im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nur a_H^1 im Nenner des vor dem Logarithmus stehenden Bruches auftritt und nicht a_H^2 , ist in (34) erfüllt für

$$K_c''(\text{vor}) \cdot a_H^1 \gg 1,$$

d.h. wenn das Gleichgewicht (19) auf der Seite des protonierten Komplexes liegt. Nach (34) sind in diesem Fall K_c'' -Werte zu erwarten, die gegenüber der Wasserstoffionenaktivität bessere Konstanz zeigen als die nach (17) berechneten K_c' .

Der Einfluß des in F'' stehenden Faktors $1 + K_c''(\text{vor}) \cdot a_H^1$ ist dabei noch nicht berücksichtigt. Es soll zunächst nur festgestellt werden, daß (34) bei einem geeigneten Wert von $K_c''(\text{vor})$ den experimentellen Ergebnissen entsprechen kann.

Die Geschwindigkeitskonstanten der hier untersuchten Gleichgewichtseinstellung dürfen aber nur dann durch (34) definiert werden, wenn durch (19) und (20) auch die Gleichgewichtslage hinreichend genau beschrieben wird, d.h. wenn die Bruttogleichgewichtskonstante durch (27) gegeben ist.

Der Ausdruck (27) für K_c'' unterscheidet sich von der für das Gleichgewicht (1) berechneten Konstanten K_c , Gl.(14), IV.3.a, nur um den Faktor $1 + K_c''(\text{vor}) \cdot a_H^1$. Die Bruttokonstante für (19) und (20) muß man also erhalten, wenn man die mit (14), IV.3.a, erhaltenen Werte, die in Tab. 4, IV.3.d, zu finden sind, mit diesem Faktor multipliziert, d.h. es muß sein

$$(35) \quad K_c'' = K_c \cdot (1 + K_c''(\text{vor}) \cdot a_H^1) \cdot$$

$1 + K_c''(\text{vor}) \cdot a_H^1$ ist in jedem Fall größer als 1 und wächst mit zunehmender Wasserstoffionenaktivität. Konstanz von K_c'' und $K_c''(\text{vor})$ setzt deshalb voraus, daß K_c mit wachsendem a_H abnimmt. $K_c''(\text{vor})$ könnte dann mit $K_c'' = \text{const}$ berechnet werden, wenn K_c für verschiedene a_H bekannt ist.

Tatsächlich wurde aber im Gegenteil festgestellt, daß K_c mit wachsendem a_H leicht zunimmt (Tab. 4, IV.3.d). Dieser Effekt ist allerdings klein genug, daß K_c praktisch als konstant gegen a_H betrachtet werden konnte. Ein Gang mit der Wasserstoffionenaktivität, wie er nach (35) verlangt werden muß, damit K_c'' und $K_c''(\text{vor})$ konstant sind, wurde aber nicht gefunden.

Man kann deshalb die für die Gleichgewichtslösungen erhaltenen experimentellen Ergebnisse allenfalls dann mit (19) und (20) interpretie-

ren, wenn

$$K_c''(\text{vor}) \cdot a_H \ll 1$$

ist, so daß die Bruttokonstante K_c'' durch eine nur geringfügige Korrektur aus K_c erhalten wird und ihre Konstanz gegen a_H etwa gleich der Konstanz von K_c ist.

Damit erhält man aber nach (34), wie schon nach (17), Geschwindigkeitskonstanten, die von der Wasserstoffionenaktivität der Reaktionslösung abhängen.

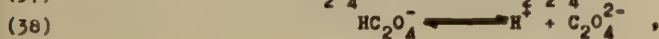
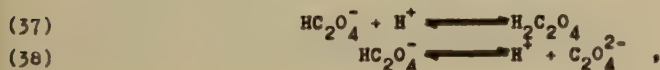
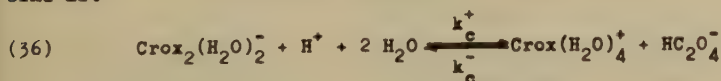
Je nachdem, ob die Gleichgewichtskonstante des Protonierungsgleichgewichts (19) $K_c''(\text{vor})$ groß oder klein ist, wird also entweder die Bruttogleichgewichtskonstante K_c'' oder die Geschwindigkeitskonstante k_c'' abhängig von der Wasserstoffionenaktivität.

Die Interpretation der untersuchten Gleichgewichtseinstellung durch die Gleichgewichte (19) und (20) ist deshalb nicht befriedigend.

Auch wenn man nicht den speziellen Fall annimmt, daß an (19) und (20) nur je ein Wasserstoffion beteiligt ist, sondern allgemein, daß an (19) m Protonen und an (20) n Protonen teilnehmen, erhält man kein mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmendes Resultat.

Ebenso scheitert ein Interpretationsversuch mit der Annahme, daß $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ auf verschiedene Weise mit Wasserstoffionen reagiert, nämlich einmal in einer schnellen Reaktion zu einem Protonenaddukt und zweitens unter langsamer Abspaltung von Oxalsäure und gleichzeitiger Bildung von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, an der Notwendigkeit, daß die Wasserstoffionenaktivität im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante mit einer höheren Potenz eingehen muß als im Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante.

Ein andersgearteter Versuch, für das Bruttogleichgewicht (1) eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zu finden, an der nur ein Proton teilnimmt, ist die Annahme, daß $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ mit nur einem Proton zu $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ reagiert, wobei als zweites Produkt nicht $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sondern HC_2O_4^- gebildet wird. Dieses setzt sich, entsprechend der vorliegenden Wasserstoffionenaktivität, sofort ins Gleichgewicht mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Es ist also zu prüfen, ob die experimentellen Ergebnisse in Einklang zu bringen sind mit



wobei (37) und (38) schnell verlaufen sollen gegen (36).

Wenn die Konzentration des Lösungsmittels Wasser wieder als konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen wird, sind diese drei Gleichgewichte definiert durch

$$(36a) \quad K_c(g) = \frac{c_{ox} \cdot c_{HC_2O_4}}{c_{ox_2} \cdot a_H} = \frac{k_c^+}{k_c^-}$$

$$(37a) \quad \frac{1}{K_{1c}} = \frac{c_{H_2C_2O_4}}{c_{HC_2O_4} \cdot a_H}$$

$$(38a) \quad K_{2c} = \frac{c_{C_2O_4} \cdot a_H}{c_{HC_2O_4}} ,$$

mit $K_c(g)$ = Gleichgewichtskonstante von (36),
 K_{1c} und K_{2c} = erste und zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure,
 k_c^+ und k_c^- = Geschwindigkeitskonstanten der nach rechts bzw. nach links verlaufenden Reaktion in Gleichgewicht (36),
 a_H = Wasserstoffionenaktivität im Gleichgewicht,
 c_{ox} , c_{ox_2} , $c_{HC_2O_4}$, $c_{H_2C_2O_4}$ und $c_{C_2O_4}$ = Gleichgewichtskonzentrationen von $Crox(H_2O)_4^+$, $Crox_2(H_2O)_2^-$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$ und $C_2O_4^{2-}$.

Weiter gilt, nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung weder ungebundene Oxalsäure, bzw. deren Dissoziationsprodukte, noch das Monoxalatotetraquochromion in den untersuchten Lösungen vorhanden war,

$$(39) \quad c_o = c_{ox} + c_{ox_2}$$

$$(40) \quad c_{ox} = c_{H_2C_2O_4} + c_{HC_2O_4} + c_{C_2O_4}$$

(vergl. Abschnitt IV.3.a).

Mit (37a), (38a), (39) und (40) erhält man für (36a)

$$(41) \quad K_c(g) = \frac{(c_o - c_{ox_2})^2 \cdot K_{1c}}{c_{ox_2} \cdot (a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c})} .$$

Aus

$$(42) \quad E = c_{ox} \cdot \xi_{ox} + c_{ox_2} \cdot \xi_{ox_2} \quad (\text{vergl. Abschnitt IV.2})$$

und mit (39) folgt für die Gleichgewichtskonzentration von $Crox_2(H_2O)_2^-$

$$(43) \quad c_{\text{ox}_2} = \frac{E - c_o \cdot f_{\text{ox}}}{f_{\text{ox}_2} - f_{\text{ox}}}.$$

Ersetzt man in (41) c_{ox_2} nach (43), so erhält man

$$(44) \quad K_c(g) = \frac{(c_o f_{\text{ox}_2} - E)^2 \cdot K_{1c}}{(E - c_o f_{\text{ox}}) \cdot (f_{\text{ox}_2} - f_{\text{ox}}) \cdot (a_H^2 + K_{1c} \cdot a_H + K_{1c} \cdot K_{2c})}$$

Ein Vergleich von (41) bzw. (44) mit der in Abschnitt IV.3.a angegebenen Gl. (11) bzw. (14) liefert als Beziehung zwischen der in Abschnitt IV berechneten Bruttokonstanten K_c und der hier abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten $K_c(g)$

$$(45) \quad K_c = K_c(g) \cdot \frac{1}{K_{1c}},$$

d.h. die Bruttokonstante ist das Produkt der individuellen Konstanten von (36) und (37).

Wenn die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch (36) bestimmt wird, so ist diese, unter der Voraussetzung, daß $c'_{\text{H}_2\text{O}}$ konstant ist, gegeben durch

$$(46) \quad \frac{dc'_{\text{ox}}}{dt} = k_c^+ \cdot c'_{\text{ox}_2} \cdot a_H - k_c^- \cdot c'_{\text{ox}} \cdot c'_{\text{HC}_2\text{O}_4}.$$

k_c^+ und k_c^- sind die Geschwindigkeitskonstanten der in Gleichgewicht (36) nach rechts bzw. nach links verlaufenden Reaktion, beide in einer Lösung der hohen Ionenstärke c. c'_{ox_2} , c'_{ox} und $c'_{\text{HC}_2\text{O}_4}$ sind die Konzentrationen von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und HC_2O_4^- zur Zeit t, a_H ist die Wasserstoffionenaktivität zur Zeit t.

Nachdem zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung von den an (36), (37) und (38) beteiligten Gleichgewichtspartnern neben H^+ nur $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ vorhanden war, gilt

$$(47) \quad c_o = c'_{\text{ox}} + c'_{\text{ox}_2} \quad \text{und}$$

$$(48) \quad c'_{\text{ox}} = c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + c'_{\text{HC}_2\text{O}_4} + c'_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

(vergl. V.1), wobei c_o die Konzentration von $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zur Zeit $t = 0$, c'_{ox} , c'_{ox_2} , $c'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, $c'_{\text{HC}_2\text{O}_4}$ und $c'_{\text{C}_2\text{O}_4}$ die Konzentrationen von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ zur Zeit t sind.

Da die Oxalsäuredissoziation schnell gegen die Einstellung des Gleichgewichts (36) verläuft, sind außerdem die Konzentrationen der Oxalsäure und ihrer Dissoziationsprodukte zu jeder Zeit bestimmt durch die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure, d.h. es ist

$$(49) \quad K_{1c} = \frac{c_{HC_2O_4}' \cdot a_H'}{c_{H_2C_2O_4}'} \quad \text{und}$$

$$(50) \quad K_{2c} = \frac{c_{C_2O_4}' \cdot a_H'}{c_{HC_2O_4}'} .$$

Mit (47), (48), (49), (50) und der Beziehung

$$K_c(g) = \frac{k_c^+}{k_c^-}$$

geht (46) über in

$$(51) \quad \frac{dc_{ox}'}{dt} = -k_c^- \cdot \left[\frac{K_{1c} \cdot a_H'}{a_H'^2 + K_{1c} \cdot a_H' + K_{1c} \cdot K_{2c}} \cdot c_{ox}'^2 - K_c(g) \cdot a_H' \cdot (c_o - c_{ox}') \right] .$$

Zur Lösung dieser Gleichung sei auf Abschnitt V.1 verwiesen. Wie dort wird auch hier die Wasserstoffionenaktivität zu jeder Zeit t identifiziert mit der Wasserstoffionenaktivität zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung, d.h. a_H' wird als Konstante betrachtet (vergl. IV.3.b).

Mit $c_{ox}' = 0$ für $t = 0$ erhält man für die Geschwindigkeitskonstante der in (36) nach links gerichteten Reaktion

$$(52) \quad k_c^- = \frac{2,303}{t \cdot a_H' \cdot F} \cdot \log \frac{(K_c(g) - F) \cdot c_{ox}' - 2c_o \cdot K_c(g)}{(K_c(g) + F) \cdot c_{ox}' - 2c_o \cdot K_c(g)}$$

mit

$$F = \sqrt{K_c(g) \cdot [K_c(g) + \frac{4K_{1c} \cdot c_o}{a_H'^2 + K_{1c} \cdot a_H' + K_{1c} \cdot K_{2c}}]} .$$

Verfolgt man die Gleichgewichtseinstellung durch Messung der Extinktion E' der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Zeit bei Wellenlängen, bei denen nur die Chromkomplexe absorbieren, so gilt

$$(53) \quad E' = c_{ox}' \cdot \epsilon_{ox} + c_{ox_2}' \cdot \epsilon_{ox_2} \quad (\text{vergl. IV.2}),$$

wenn ϵ_{ox} und ϵ_{ox_2} die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von $Crox(H_2O)_4^+$ und $Crox_2(H_2O)_2^-$ sind. Mit (47) erhält man aus (53)

$$(54) \quad c'_{\text{ox}} = \frac{E' - c_o \cdot \xi_{\text{ox}_2}}{\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2}}.$$

Damit folgt für (52)

$$(55) \quad k_o^- = \frac{2,303}{t \cdot a_H' \cdot F} \cdot \log \frac{(K_o(g) - F) \cdot (E' - c_o \xi_{\text{ox}_2}) - 2c_o \cdot K_o(g) \cdot (\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2})}{(K_o(g) + F) \cdot (E' - c_o \xi_{\text{ox}_2}) - 2c_o \cdot K_o(g) \cdot (\xi_{\text{ox}} - \xi_{\text{ox}_2})}.$$

Die infolge der Inkonzanz der nach (17) berechneten k_o^- -Werte erhobene Forderung, daß die Wasserstoffionenaktivität im Nenner des vor dem Logarithmus stehenden Bruches nur in der ersten Potenz auftritt, wird von Gl.(55) erfüllt.

Die für (36) erhaltene Gleichgewichtskonstante $K_o(g)$ unterscheidet sich nur durch die als Faktor auftretende erste Dissoziationskonstante der Oxalsäure von der in Abschnitt IV berechneten Konstanten K_o . Die Konstanz von $K_o(g)$ gegen die Wasserstoffionenaktivität ist also von derselben Güte wie die Konstanz von K_o .

Demnach werden offensichtlich die experimentellen Ergebnisse durch die Gleichgewichte (36), (37) und (38) für Lösungen verschiedener Wasserstoffionenaktivität zufriedenstellend erklärt.

Diese Feststellung bedarf allerdings einer Einschränkung.

Die in Abschnitt V.2 nach (17) für verschiedene Reaktionszeiten berechneten k_o^- -Werte sind erst nach Ablauf einer Anfangsperiode, während der sie mit zunehmender Reaktionszeit kleiner werden, konstant. Wie man durch Vergleich der beiden Gleichungen sofort sieht, kann die Veränderung in (55) gegenüber (17) diesen Effekt nicht beeinflussen. Man erhält also auch mit (55) erst nach einer Anfangsperiode konstante Werte für die Geschwindigkeitskonstante.

Eine Periode der Inkonzanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu Beginn einer Reaktion deutet oft darauf hin, daß die untersuchte Reaktion zusammengesetzt ist oder daß im untersuchten System eine zweite Reaktion abläuft. Im vorliegenden Fall könnte man demnach vermuten, daß zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung neben der zum Gleichgewicht (36) führenden Reaktion eine zweite schnellere Reaktion abläuft, die beendet ist, sobald k_o^- keinen Gang mit der Zeit mehr aufweist.

Verschiedene Interpretationsversuche dieser Art hatten jedoch kein befriedigendes Ergebnis.

Es ist dabei zu bedenken, daß die Differenz $E' - c_o \xi_{\text{ox}_2}$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung relativ klein ist. k_o^- wird damit durch Meß-

fehler in diesem Reaktionsbereich besonders stark beeinflusst, und die Möglichkeit, daß der beobachtete Gang von k_c^- mit der Zeit während der Anfangsperiode durch einen vergleichsweise kleinen systematischen Fehler von $E' - c_{ox_2}$ verursacht wird, ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, obwohl sorgfältige Untersuchungen dafür keine Hinweise lieferten.

Deshalb und weil die Periode der Inkonstanz von k_c^- verhältnismäßig kurz ist, wird bei den folgenden Berechnungen die Anfangsperiode ausgeklammert.

Es soll aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß nach den experimentellen Ergebnissen die Gleichgewichte (36), (37) und (38) den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung einwandfrei erst nach Ablauf einer Anfangsperiode von etwa einem Zehntel der Gesamtreaktionsdauer erklären.

Für die Dissoziationskonstante, die den Zerfall



beschreibt, gilt

$$(56) \quad K_c^{(d)} = \frac{c_{ox} \cdot c_{\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2}} = \frac{c_{ox} \cdot c_{\text{HC}_2\text{O}_4}}{c_{\text{ox}_2} \cdot a_H} \cdot \frac{c_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot a_H}{c_{\text{HC}_2\text{O}_4}} = K_c(g) \cdot K_{2c}$$

oder mit (45)

$$(57) \quad K_c^{(d)} = K_c \cdot K_{1c} \cdot K_{2c}$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit dem in IV.3.a für das Bruttogleichgewicht abgeleiteten Ausdruck (16), nach dem die für 20,0°, 30,0°, 40,0° und 50,0°C in IV.3.d angegebenen Dissoziationskonstanten berechnet wurden.

V. 4. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

V. 4. a. Ergebnisse der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{c(g)}$.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_c^- nach (55) muß die Gleichgewichtskonstante von (36) bekannt sein. Diese ist nach (45) bestimmt durch

$$K_{c(g)} = K_c \cdot K_{1c}$$

und wurde mit den in IV.3.d, Tab. 4, verzeichneten Werten von K_c berechnet. Für die als Faktor auftretende erste Dissoziationskonstante der Oxalsäure wird der in IV.3.b angegebene Wert eingesetzt.

Man erhält $K_{c(g)} = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ für $20,0^\circ\text{C}$,

$K_{c(g)} = (3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$ für $30,0^\circ\text{C}$,

$K_{c(g)} = (3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$ für $40,0^\circ\text{C}$,

$K_{c(g)} = (4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ für $50,0^\circ\text{C}$.

Die angegebenen Fehler sind nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern von K_c und K_{1c} ermittelt worden. Die Unsicherheit von $K_{c(g)}$ ist infolge des relativ großen Fehlers von K_{1c} größer als die von K_c .

V. 4. b. Ergebnisse der Berechnung von k_c^- .

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c^- für die in Gleichgewicht (36) nach links gerichtete Reaktion wurde nach (55) aus der Veränderung der Extinktion E' mit der Zeit von Lösungen der Anfangskonzentration $c_0 = 0,01 \text{ M}$ an $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ bei den p_{H} -Werten 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 berechnet. In jedem Fall wurde E' als Funktion der Reaktionszeit bei den drei Wellenlängen 420 m μ , 440 m μ und 570 m μ gemessen (vergl. Abb. 1 und 2).

Zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurde die Extinktionsänderung der beschriebenen Lösungen bei vier Temperaturen, $20,0^\circ$, $30,0^\circ$, $40,0^\circ$ und $50,0^\circ\text{C}$, verfolgt.

Außerdem wurde bei $20,0^\circ\text{C}$ k_c^- für Lösungen der Anfangskonzentration $c_0 = 0,0025 \text{ M}$ an $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und der p_{H} -Werte 0,08 und 0,19 bestimmt.

Die genannten p_{H} -Werte wurden mit HClO_4 eingestellt. Die Ionenstärke der Reaktionsmedien war durch entsprechende Zugabe von $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in allen Fällen $\mu = 1$ (vergl. Anhang I.1.c).

Für $K_{c(g)}$ wurden in (55) die in V.4.a ermittelten Werte eingesetzt. Die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure K_{1c} und K_{2c} sind in IV.3.b zu finden.

Die Wasserstoffionenaktivität kann während der Gleichgewichtseinstellung in ausreichender Näherung als konstant angesehen werden (vergl. IV.3.b). Für a_{H}^+ wurde deshalb der zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung vorliegende, durch p_{H} -Messung bestimmte Wert eingesetzt.

ξ_{ox} ist Abschnitt IV.2 entnommen. ξ_{ox_2} ist in einer früheren Untersuchung angegeben⁴⁾.

Wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf Anhang I verwiesen. Die Berechnung von k_c^- aus der Änderung der Extinktion mit der Zeit bei $20,0^\circ\text{C}$ für eine Lösung mit $c_0 = 0,01 \text{ M}$, $p_H = 0,08$ und $\mu = 1$ ist als Beispiel in Anhang II.3 zu finden. Dieses Beispiel gibt auch Aufschluß über die Anfangsperiode, die in gleicher Weise bei der Berechnung von k_c^- für die anderen angegebenen Reaktionsbedingungen auftritt.

Die für k_c^- nach (55) erhaltenen Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die bei den einzelnen Wasserstoffionenaktivitäten und Temperaturen angegebenen k_c^- -Werte sind die Mittelwerte von 24 bis 30 Einzelausrechnungen, je 8 bis 10 für verschiedene Reaktionszeiten bei den drei Wellenlängen $420 \text{ m}\mu$, $440 \text{ m}\mu$ und $570 \text{ m}\mu$. Die Anfangsperiode von etwa einem Zehntel der Gesamtreaktionszeit wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt (vergl. das Berechnungsbeispiel, Anhang II.3).

p_H -Wert des Reaktionsmediums	Wasserstoff- ionen- aktivität	$k_c^- [\text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}]$ bei				
		$20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$		$30,0 \pm 0,1^\circ\text{C} \mid 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C} \mid 50,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$		
		$c_0 = (0,0025 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ M}$		$c_0 = (0,01 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ M}$		
$0,08 \pm 0,02$	$(0,832 \pm 0,039) \text{ n}$	1,28	1,43	4,05	11,5	28,8
$0,19 \pm 0,02$	$(0,646 \pm 0,030) \text{ n}$	1,26	1,21	3,82	10,4	30,9
$0,35 \pm 0,02$	$(0,447 \pm 0,020) \text{ n}$		1,40	3,39	9,9	27,5
$0,62 \pm 0,02$	$(0,240 \pm 0,011) \text{ n}$		1,39	3,90	10,1	31,2
Mittelwerte (Fehlerangabe: durchschnittl. Fehler des Mittelwertes)			1,36 $\pm 0,04$	3,79 $\pm 0,10$	10,5 $\pm 0,3$	29,6 $\pm 0,6$
Fehler nach dem Fehler- fortpflanzungsgesetz			$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 1,6$	± 5

Tab. 6. Nach (55) berechnete Werte der
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_c^- .

Für die mittleren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Temperaturen sind die durchschnittlichen Fehler der Mittelwerte angegeben, die aus den Schwankungen der Einzelwerte um den Mittelwert er-

halten werden. Diesen Fehlern sind die Fehlergrenzen gegenübergestellt, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Unsicherheiten der in (55) eingehenden Größen folgen und die die tatsächliche Ungenauigkeit der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angeben.

Zur Beurteilung der Konstanz von k_c^- ist der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes als Maß für die Abweichungen der berechneten Einzelergebnisse vom Mittelwert zu vergleichen mit dem Fehler, der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus der Unsicherheit von a_H^+ , c_o , E' und t für k_c^- zu erwarten ist. Die Fehler der anderen in (55) eingehenden Größen $K_{c(g)}$, K_{1c} , K_{2c} , ϵ_{ox} und ϵ_{ox_2} können Schwankungen von k_c^- um den Mittelwert nicht erklären, da diese Fehler bei der Berechnung von k_c^- als Konstanten wirken und alle Ergebnisse der Einzelberechnungen immer im selben Sinn beeinflussen.

Aus den Fehlern von a_H^+ , c_o , E' und t ist eine Unsicherheit von etwa 6 % des Mittelwertes zu erwarten oder von ungefähr 40 % der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern aller bei der Berechnung von k_c^- nach (55) benutzten Größen erhaltenen Ungenauigkeit. Man sollte demnach für k_c^- Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert erwarten, die für diesen einen durchschnittlichen Fehler liefern, der etwas mehr als doppelt so groß ist wie der tatsächlich beobachtete. Die Konstanz von k_c^- ist nach Ablauf der Anfangsperiode also auch für die Gleichgewichtseinstellung in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenaktivität zufriedenstellend.

Die erhaltenen k_c^- -Werte hängen offensichtlich nicht von der Anfangskonzentration ab.

Die in Tab. 6 angegebenen Mittelwerte können deshalb innerhalb der Fehlergrenzen, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern aller in (55) eingehenden Größen erhalten werden, als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der in Gleichgewicht (36) nach links verlaufenden Reaktion bei den angegebenen Temperaturen betrachtet werden. Bis auf die erwähnte Anfangsperiode von einem Zehntel der Gesamtreaktionsdauer interpretiert Gleichgewicht (36) die an sauren Lösungen von $cis-CroX_2(H_2O)_2^-$ als Funktion der Zeit beobachtete Extinktionsänderung zufriedenstellend.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung werden für k_c^- folgende Werte verwendet:

$$k_c^- = 1,4 \pm 0,2 \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 20,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^- = 3,8 \pm 0,6 \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 30,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^- = 10,5 \pm 1,6 \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 40,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^- = 30 \pm 5 \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 50,0^\circ\text{C}.$$

V. 4. c. Ergebnisse der Berechnung von k_c^+ .

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c^+ der in Gleichgewicht (36) nach rechts verlaufenden Reaktion ist nach (36a) gegeben durch

$$k_c^+ = K_o(g) \cdot k_c^-$$

Daraus erhält man mit den in Abschnitt V.4.a für $K_o(g)$ und den in V.4.b für k_c^- angegebenen Werten

$$k_c^+ = (0,38 \pm 0,09) \cdot 10^{-2} \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 20,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^+ = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 30,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^+ = (4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 40,0^\circ\text{C},$$

$$k_c^+ = (13,2 \pm 3,5) \cdot 10^{-2} \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{ bei } 50,0^\circ\text{C}.$$

Die angegebenen Fehler setzen sich aus den Fehlern von $K_o(g)$ und k_c^- zusammen.

Ebenso wie k_c^- bezieht sich auch k_c^+ auf die an sauren Lösungen von cis-Cro₂(H₂O)₂⁻ der Ionenstärke $\mu = 1$ beobachtete Extinktionsänderung mit der Zeit nach Ablauf der mehrfach erwähnten Anfangsperiode.

V. 5. Berechnung der Aktivierungsenergie, der Aktionskonstanten, der Aktivierungsentropie und der freien Aktivierungsenthalpie.

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_c^+ und k_c^- können Aktivierungsenergie, Aktionskonstante, Aktivierungsentropie und freie Aktivierungsenthalpie für Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichts (36) berechnet werden. Wie k_c^+ und k_c^- beziehen sich auch diese Größen auf Lösungen der Ionenstärke $\mu = 1$.

Die Aktivierungsenergie $E^\ddagger$ ist nach ARRHENIUS durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur bestimmt. Es gilt

$$(58) \quad \ln k = \ln PZ - \frac{E^\ddagger}{R \cdot T},$$

worin k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

PZ die Aktionskonstante,

$E^\ddagger$ die Aktivierungsenergie,

R die Gaskonstante und

T die absolute Temperatur ist.

Trägt man $\log k$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so kann man aus der Steigung der erhaltenen Geraden E^* bestimmen.

In Abb. 8 ist $\log k_c^+$ gegen $\frac{1}{T}$, in Abb. 9 $\log k_c^-$ gegen $\frac{1}{T}$ gezeichnet. Die ARRHENIUSsche Gleichung ist in guter Näherung erfüllt. Aus den Steigungen erhält man für die Aktivierungsenergien

$$E_c^{*+} = + 22,2 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} \text{ und}$$

$$E_c^{*-} = + 19,1 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} .$$

Man kann aber auch (58) für zwei Temperaturen $T_{(1)}$ und $T_{(2)}$ ansetzen und die so erhaltenen beiden Gleichungen kombinieren. Dadurch erhält man

$$(59) \quad E^* = \frac{R.(\ln k_{(1)} - \ln k_{(2)})}{\frac{1}{T_{(2)}} - \frac{1}{T_{(1)}}} ,$$

worin $k_{(1)}$ und $k_{(2)}$ die Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen $T_{(1)}$ und $T_{(2)}$ sind.

k_c^+ und k_c^- sind in V.4.c und V.4.b für vier Temperaturen angegeben. Diese k , T -Wertepaare kann man zu je sechs Gleichungen (59) für E_c^{*+} und E_c^{*-} kombinieren und die Aktivierungsenergien berechnen.

Mittelung der erhaltenen Werte ergibt

$$E_c^{*+} = + 22,3 \pm 2,0 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} \text{ und}$$

$$E_c^{*-} = + 19,3 \pm 1,3 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} .$$

Die angegebenen Fehler erhält man aus den Fehlern von $k_{c(1)}^+$ und $k_{c(2)}^+$ bzw. $k_{c(1)}^-$ und $k_{c(2)}^-$. Die Fehler von $T_{(1)}$ und $T_{(2)}$ beeinflussen die Ungenauigkeit von E_c^{*+} und E_c^{*-} praktisch nicht.

Die Aktionskonstante PZ ist nach (58) bestimmt durch

$$\ln PZ = \ln k + \frac{E^*}{R.T} .$$

Die in V.4.c bzw. V.4.b angegebenen vier Wertepaare k_c^+ , T bzw. k_c^- , T ergeben danach je vier Gleichungen aus denen PZ_c^+ bzw. PZ_c^- unter Verwendung der ermittelten Aktivierungsenergien berechnet werden kann. Als Mittelwerte erhält man

$$PZ_c^+ = (1,5 + \frac{45,6}{1,4}) \cdot 10^{14} \text{ [h}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{.l]} \text{ und}$$

$$PZ_c^- = (3,3 + \frac{27,1}{2,9}) \cdot 10^{14} \text{ [h}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{.l]} ,$$

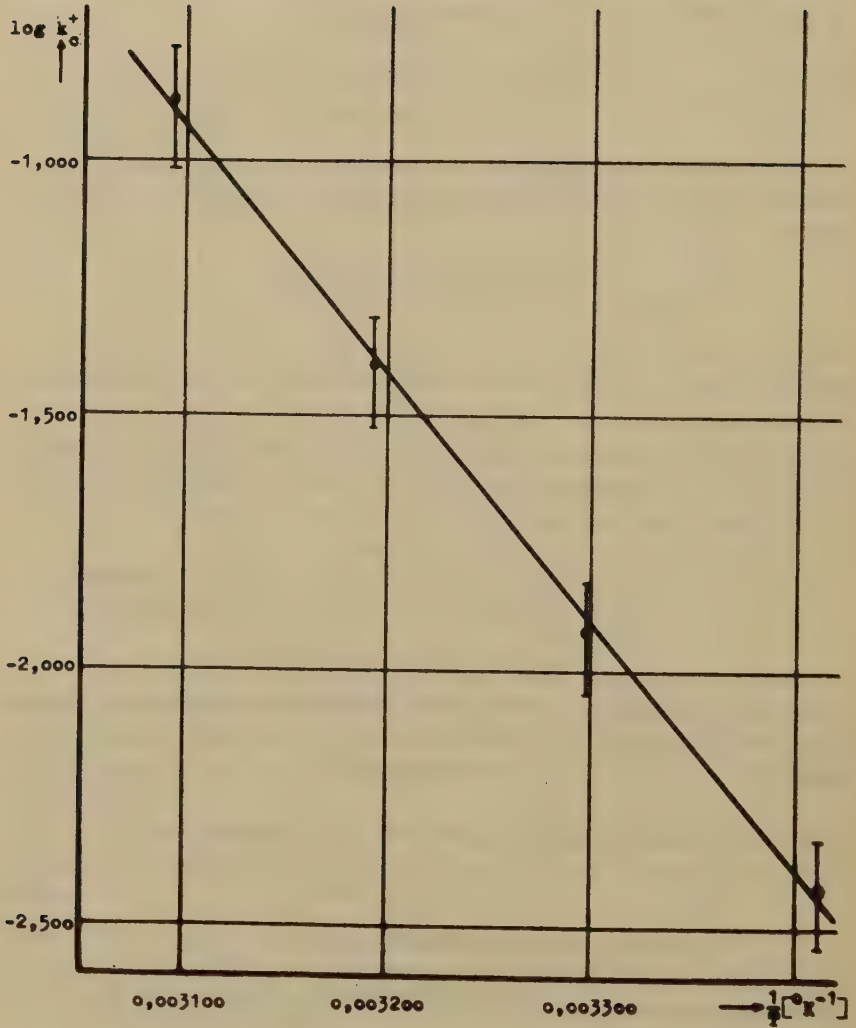


Abb. 8. $\log k_o^+$, aufgetragen gegen $\frac{1}{T}$.

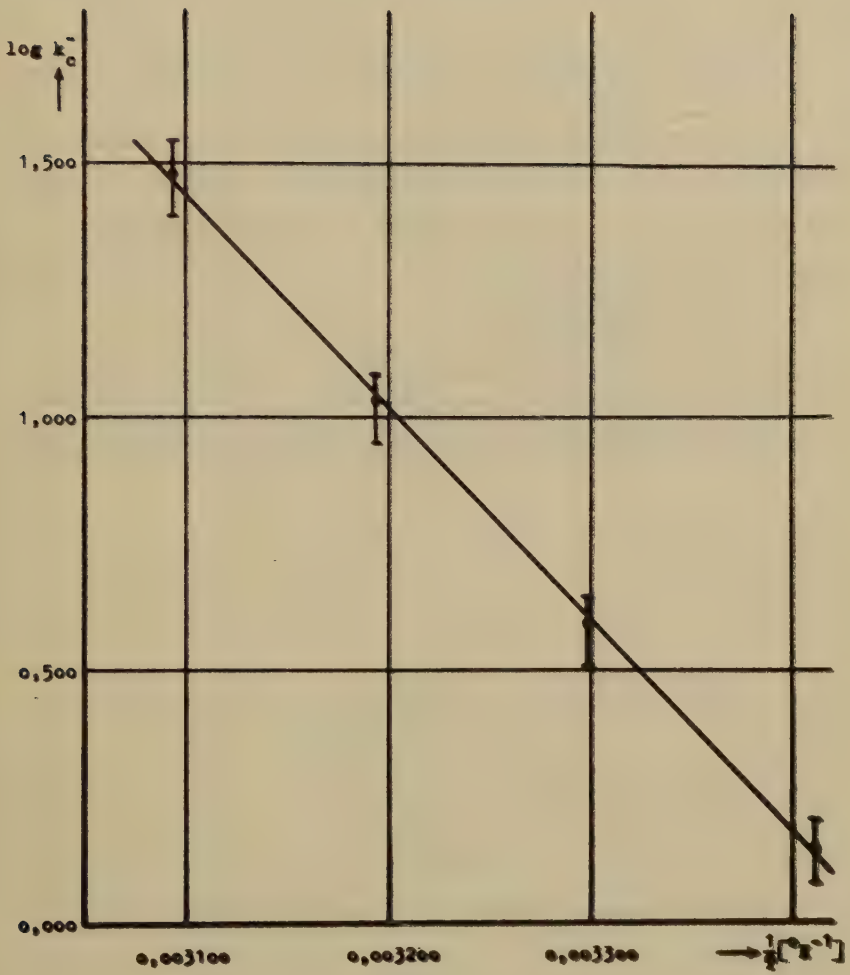


Abb. 9. $\log k_a$, aufgetragen gegen $\frac{1}{T}$.

$$\text{oder } PZ_c^+ = (0,42 + \frac{12,67}{0,39}) \cdot 10^{11} [\text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}] \text{ und} \\ PZ_c^- = (0,92 + \frac{7,53}{0,81}) \cdot 10^{11} [\text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}] .$$

Die Fehlergrenzen sind im Wesentlichen durch die Unsicherheit von E_c^{*+} bzw. E_c^{*-} bestimmt.

Die Aktivierungsentropie ΔS^* erhält man durch folgende Überlegung.

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (vergl. z.B. ⁴⁴⁾) gilt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$(60) \quad k = \frac{\bar{k} \cdot T}{h} \cdot K^* ,$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante,

$\bar{k}$ die Boltzmannkonstante,

T die absolute Temperatur,

h das Plancksche Wirkungsquantum und

K^* die Gleichgewichtskonstante der Aktivierungsreaktion bedeutet.

Aus den Beziehungen für die freie Aktivierungsenthalpie

$$\Delta G^* = - R \cdot T \cdot \ln K^* \quad \text{und}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

erhält man

$$K^* = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{R \cdot T}} .$$

Damit kann man für (60) schreiben

$$(61) \quad k = \frac{\bar{k} \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{R \cdot T}} .$$

Nach ARRHENIUS gilt für k aber auch

$$(62) \quad k = PZ \cdot e^{-\frac{E^*}{R \cdot T}} .$$

E^* kann identifiziert werden mit ΔH^* . Damit erhält man aus (61) und (62)

$$PZ = \frac{\bar{k} \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

oder

$$(63) \quad \Delta S^\circ = \frac{R}{\log e} \cdot (\log PZ - \log \frac{\bar{K} \cdot T}{h}) \quad .$$

Nach (63) erhält man mit PZ_c^+ bzw. PZ_c^- für 298,2°K

$$\Delta S_c^{*+} = - (9,9 \pm 5,3) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]} \text{ und}$$

$$\Delta S_c^{*-} = - (8,4 \pm 4,2) \text{ [Cl.mol}^{-1}\text{]} \quad .$$

Die angegebenen Fehler folgen aus den Fehlern von PZ_c^+ und PZ_c^- .

Die freie Aktivierungsenthalpie ist gegeben durch

$$(64) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ.$$

Identifiziert man ΔH° mit E° , so ergibt sich mit den in diesem Abschnitt berechneten Werten von E_c^{*+} und ΔS_c^{*+} , bzw. E_c^{*-} und ΔS_c^{*-} , für 298,2°K

$$\Delta G_c^{*+} = + 25,3 \pm 2,7 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} \text{ und}$$

$$\Delta G_c^{*-} = + 21,8 \pm 1,8 \text{ [kcal.mol}^{-1}\text{]} \quad .$$

Die angegebenen Fehlergrenzen setzen sich aus den Fehlern der Aktivierungsenergien und der Aktivierungsentropien zusammen.

VI. ZUSAMMENFASSUNG.

Man beobachtet an Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ mit p_H -Werten zwischen 0 und 1 ein langsames Absinken der Extinktion. Die schließlich erreichte Endextinktion ist abhängig vom p_H -Wert der Lösung, derart daß sie sich um so mehr von der Extinktion der reinen cis-Verbindung unterscheidet je saurer die Lösung ist. Offensichtlich wird der Extinktionsabfall durch die Einstellung eines p_H -abhängigen Gleichgewichts verursacht.

Durch elektrophoretische Untersuchungen und mit Hilfe von Ionenaustauschern konnte nachgewiesen werden, daß in Lösungen, die den Gleichgewichtszustand erreicht haben, im Gegensatz zu frisch angesetzten Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, neben diesem Ion auch Chrom enthaltende Kationen und nicht komplex gebundenes Oxalat vorliegen.

Quantitative Untersuchungen von Gleichgewichtslösungen, die über Austauschersäulen filtriert worden waren, zeigten, daß in der die Kationen enthaltenden Komponente Chrom und Oxalat im molaren Verhältnis 1:1 vorliegen und daß das vorhandene Oxalat vollständig an Chrom gebunden ist.

Nach diesen Ergebnissen wurde angenommen, daß der beobachtete Extinktionsabfall durch eine reversible Reaktion zwischen $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und Wasserstoffionen unter Abspaltung von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und Bildung von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ verursacht wird, d.h. durch die langsame Einstellung des Gleichgewichts



Die Konzentrationen des anionischen und des kationischen Komplexes, die demnach in den Gleichgewichtslösungen zu erwarten sind, wurden durch Ionenaustausch und anschließende Analyse für Lösungen der p_H -Werte 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 bei 20,0°C bestimmt. Aus den erhaltenen Werten und den Spektren der Gleichgewichtslösungen der genannten p_H -Werte sowie dem bekannten Spektrum von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ wurde, die Gültigkeit des oben formulierten Gleichgewichts voraussetzend, das Spektrum von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ berechnet. Das Ergebnis ist praktisch unabhängig vom p_H -Wert der Gleichgewichtslösung, deren Spektrum zur Berechnung benutzt wurde. Das erhaltene Spektrum liegt zwischen den Spektren von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

Unter der Annahme, daß das oben formulierte Gleichgewicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wurde die Gleichgewichtskonstante für

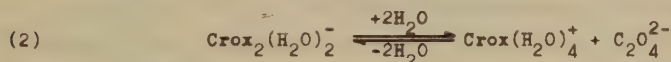
dieses Gleichgewicht einmal aus den durch Ionenaustausch erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in Lösungen der vier angegebenen p_H -Werte bestimmt, zum anderen aus den Gleichgewichtsextinktionen dieser Lösungen unter Verwendung des für die Monoxalatoverbindung berechneten Spektrums. Die erhaltenen Werte sind innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen unabhängig von der Bestimmungsmethode und vom p_H -Wert der Gleichgewichtslösungen.

Um die Konstanz der Gleichgewichtskonstanten gegen die Anfangskonzentration, d.h. die Konzentration an $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung, zu prüfen, wurden die für Lösungen der Anfangskonzentrationen 0,01 m und 0,0025 m, jeweils mit den p_H -Werten 0,08 und 0,19, berechneten Werte miteinander verglichen. Es wurde keine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration festgestellt.

Die Gleichgewichtskonstanten bei 30,0°, 40,0° und 50,0°C wurden aus spektralphotometrischen Messungen bestimmt.

Aus der Tatsache, daß für $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ aus den verschiedenen Spektren von Gleichgewichtslösungen verschiedener p_H -Werte ein und dasselbe Spektrum erhalten wurde, und aus der Konstanz der berechneten Gleichgewichtskonstanten kann geschlossen werden, daß das formulierte Gleichgewicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

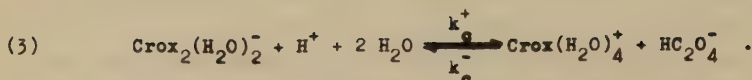
Die Dissoziationskonstanten für



wurden berechnet.

Aus den Gleichgewichtskonstanten wurden freie Reaktionsenthalpie, Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie bestimmt.

In weiteren Untersuchungen wurde der Verlauf der Gleichgewichtseinstellung verfolgt durch Messung der Extinktion von Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ als Funktion der Reaktionszeit. Mit der Annahme, daß die Extinktionsänderung verursacht wird durch die Bildung von $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ aus $\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, und unter Verwendung der für die Monoxalatoverbindung berechneten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bestimmt wird durch die Wechselwirkung eines Wasserstoffions mit $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$. Diese Wechselwirkung wurde formuliert als



Das Gleichgewicht (1) ist demnach als Bruttogleichgewicht zu betrachten, dessen Gleichgewichtskonstante K_g mit der Gleichgewichtskonstanten von (3) $K_g(g)$ nach

$$(4) \quad K_g = K_g(g) \cdot \frac{1}{K_{1g}}$$

zusammenhängt, wenn K_{1g} die erste Dissoziationskonstante der Oxalsäure ist.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_g^+ und k_g^- wurden berechnet für die Gleichgewichtseinstellung bei 20,0°, 30,0°, 40,0° und 50,0°C in Lösungen der p_H -Werte 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 mit einer Anfangskonzentration von 0,01 m an $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ und einer Ionenstärke $\mu = 1$. Außerdem wurde k_g^- für die Reaktion in Lösungen der Anfangskonzentration 0,0025 m mit p_H 0,08 und 0,19 bei 20,0°C bestimmt. Nach den erhaltenen Ergebnissen hängt k_g^- nicht von der Anfangskonzentration ab.

Das für (5) erhaltene Zeitgesetz beschreibt in befriedigender Weise die untersuchte Gleichgewichtseinstellung bis auf eine Anfangsperiode von etwa einem Zehntel der Gesamtreaktionsdauer. Diese Anfangsperiode deutet darauf hin, daß sich auch (3) aus mehreren Teilschritten zusammensetzt. Eine einwandfreie Interpretation konnte trotz verschiedener Versuche nicht gefunden werden.

Für Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichts (3) wurden Aktivierungsenergie, Aktionskonstante, Aktivierungsentropie und freie Aktivierungsenthalpie bestimmt.

VII. LITERATUR.

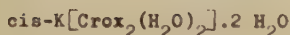
- 1) A.WERNER Liebigs Ann. 406, 261 (1914)
- 2) R.E.HAMM J.Am.Chem.Soc. 75, 609 (1953)
- 3) G.E.CUNNINGHAM, Nature 169, 1103 (1952)
R.W.BURLEY, M.T.FRIEND
- 4) W.TAUSCH Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1959)
- 5) H.GAUSMANN Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1961)
- 6) H.L.SCHLÄFER Komplexbildung in Lösung.
Springer Verlag, Heidelberg (1961)
- 7) J.BJERRUM, Stability Constants II.
G.SCHWARZENBACH, L.G.SILLÉN The Chemical Society, London (1958)
- 8) J.WEISENHEIMER Liebigs Ann. 438, 217 (1924)
- 9) A.SKRBAL Homogenkinetik.
Verlag Th.Steinkopff,
Dresden und Leipzig (1941)
- 10) R.E.HAMM, R.E.DAVIS J.Am.Chem.Soc. 75, 3085 (1953)
- 11) K.H.GUSTAVSON Svensk.Kem.Tidskr. 56, 14 (1944)
Chem.Abstr. 39, 4557 (1945)
- 12) J.HEYROVSKÝ Polarographisches Praktikum.
Springer Verlag, Heidelberg (1960)
- 13) W.LAPRAIK J.prakt.Chem. [2], 47, 305 (1893)
- 14) F.ULFFERS J.prakt.Chem. [2], 76, 143 (1907)
- 15) N.K.DUTT, B.SUR Z.anorg.Chem. 293, 195 (1957)
- 16) A.WERNER Liebigs Ann. 405, 212 (1914)
- 17) A.WYROUBOFF Bull.soc.minéral.franç. 24, 86
- 18) S.G.SHUTTLEWORTH J.Intern.Soc.Leather Trades Chem.
30, 342 (1946)
Chem.Abstr. 41, 1571 (1947)
- 19) J.I.AZNARES, J.B.V.RAGA Anales real soc. españ. fís. y quím.
50 B, 656 (1954)
Chem.Abstr. 49, 766 (1955)
- 20) R.E.HAMM, R.H.PERKINS J.Am.Chem.Soc. 77, 2083 (1955)
- 21) P.JOB Ann.Chim.Phys. 2, 113 (1928)
- 22) W.C.VOSBURGH, G.R.COOPER J.Am.Chem.Soc. 63, 437 (1941)
- 23) K.V.KRISHNAMURTY, G.M.HARRIS J.Phys.Chem. 64, 346 (1960)
- 24) H.L.SCHLÄFER J.Inorg.Nucl.Chem. 13, 101 (1960)
- 25) F.HELFFERICH Ionenaustauscher Bd.I.
Verlag Chemie, Weinheim (1959)

- 26) R.S.ADAMS J. Am. Leather Chem. Assoc. 41, 552 (1946)
Chem. Abstr. 41, 2924 (1947)
- 27) F.D.GRAZIANO, G.M.HARRIS J. Phys. Chem. 63, 330 (1959)
- 28) A.BÜRGER Dissertation, Frankfurt a.M. (1953)
- 29) D.P.GRADDON J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 308 (1956)
- 30) G.BIEDERMANN, L.G.SILLÉN Arkiv Kemi 5, 425 (1953)
Chem. Abstr. 47, 11938 (1953)
- 31) L.S.DARKEN J. Am. Chem. Soc. 63, 1007 (1941)
- 32) H.S.HARNED, L.D.FALLON J. Am. Chem. Soc. 61, 3111 (1939)
- 33) H.M.DAWSON, J.E.SMITH J. Chem. Soc. (London) 1929, 1884
- 34) H.M.DAWSON, J.E.SMITH J. Chem. Soc. (London) 1929, 2530
- 35) H.N.PARTON, R.C.GIBBONS Trans. Farad. Soc. 35, 546 (1939)
- 36) H.TAUBE J. Am. Chem. Soc. 69, 1418 (1947)
- 37) H.TAUBE J. Am. Chem. Soc. 70, 1216 (1948)
- 38) H.TAUBE J. Am. Chem. Soc. 70, 3928 (1948)
- 39) J.LAMBLING Bull. soc. chim. France 16, 495 (1949)
- 40) A.K.BABKO, L.I.DUBOVENKO Zhur. Obshchei Khim. 26, 660 (1956)
Chem. Abstr. 50, 15314 (1956)
- 41) A.K.BABKO, L.I.DUBOVENKO Zhur. Obshchei Khim. 26, 996 (1956)
Chem. Abstr. 52, 3477 (1958)
- 42) G.S.SAVCHENKO Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal.,
Inst. Obshchei i Neorg. Khim.,
Akad. Nauk S.S.S.R. 25, 289 (1954)
Chem. Abstr. 49, 15587 (1955)
- 43) A.K.BABKO, L.I.DUBOVENKO Zhur. Neorg. Khim. 2, 1294 (1957)
Chem. Abstr. 52, 3584 (1958)
- 44) S.GLASSTONE Textbook of Physical Chemistry. 2nd Ed.
MacMillan and Co., London (1956)
S. 1098 ff.
- 45) J.N.VAN NIEKERK, Acta Cryst. 4, 35 (1951)
F.R.L.SCHOENING Chem. Abstr. 45, 4519 (1951)
- 46) O.KLING Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1955)
- 47) R.KOLLRACK Diplomarbeit, Frankfurt a.M. (1958)
- 48) Veröffentlichung der Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und
Firma E.MERCK AG, Darmstadt Papierchromatographie

ANHANG I. EXPERIMENTELLE ANGABEN.

A I. 1. Ausgangssubstanzen und Reaktionsmedien.

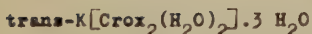
A I. 1. a. Präparation.



Mol.gew. 339,21

Nach A.WERNER¹⁾ werden 450 g kristallisierte Oxalsäure (reinst, Merck) und 150 g Kaliumbichromat (reinst, Merck) pulverisiert und gemischt. In einer großen Porzellanschale wird die Mischung gleichmäßig mit wenig Wasser befeuchtet. Nach etwa einer Viertelstunde macht sich die Reduktion des Bichromats durch starke CO_2 - und Wasserdampfentwicklung bemerkbar. Der entstandene dunkle Brei wird beim Erkalten fest. Man verreibt mit wenig Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther. Das lilafarbene Produkt ist in Wasser ziemlich leicht mit blauroter dichroitischer Farbe löslich.

Analysenwerte:	Cr	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
theoretisch	15,33 %	51,90 %
gefunden	15,45 %	51,82 %
	15,46 %	52,04 %
	15,46 %	51,81 %



Mol.gew. 357,23

Nach A.WERNER¹⁾ wurde trans-K $[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ über das entsprechende Na-Salz erhalten.

Um dieses zu präparieren, werden 441 g Oxalsäure (reinst, Merck) in 400 ml heißem Wasser gelöst und dazu eine heiße gesättigte Lösung von 150 g Natriumbichromat (reinst, Merck) in kleinen Portionen unter Umrühren zugegeben. Bei jeder Zugabe von Bichromat tritt heftige Reaktion ein unter CO_2 - und Wasserdampfentwicklung. Nachdem das gesamte Bichromat zugegeben ist, wird die heiße schwarze Flüssigkeit filtriert und in einer Kristallierschale bei Zimmertemperatur der Verdunstung überlassen. Nach zwei Tagen entsteht an der Flüssigkeitsoberfläche eine Kristallkruste, die man absaugt. Man saugt von nun an jeden Tag ab. Die erhaltenen rosafarbenen Blättchen lösen sich in Wasser leicht zu einer roten, nicht dichroitischen Lösung.

Das so erhaltene trans-Na $[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ löst man in möglichst

wenig Wasser und setzt eine gesättigte Lösung von Kaliumbromid (p.a., Merck) zu. Nach kurzer Zeit fällt das schwerer lösliche Kaliumsalz als rotes Pulver aus. Seine wässrige Lösung ist wie die des Natriumsalzes rot und nicht dichroitisch.

Analysenwerte:	Cr	$C_2O_4^{2-}$
theoretisch	14,56 %	49,28 %
gefunden	14,61 %	49,24 %
	14,59 %	49,39 %
	14,58 %	49,18 %

Die beiden in der beschriebenen Weise präparierten Salze wurden von A.WERNER¹⁾ als cis- und trans-Form bezeichnet. Kristallstrukturuntersuchungen an der trans-Verbindung haben diese Zuordnung bestätigt⁴⁵⁾.

A I. 1. b. Analytik.

Die beiden Dioxalatverbindungen wurden auf ihren Gehalt an Chrom und Oxalat untersucht.

Chrombestimmung.

Etwa 100 mg der zu analysierenden Substanz werden in 100 ml dest. Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Überschuß vermieden werden muß. Nach Zugabe von 0,5 g Ammoniumpersulfat (p.a., Merck) wird in Gegenwart von wenig Silbernitrat als Katalysator 30 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen werden 10 ml H_3PO_4 (p.a., Merck, d 1,35) zugefügt und mit $\frac{n}{10}$ Fe(II)sulfatlösung titriert. Als Indikator wird eine 0,01 molare Diphenylaminlösung (5 Tropfen) verwendet.

Oxalatbestimmung.

Etwa 80 mg der zu analysierenden Substanz werden in 100 ml dest. Wasser gelöst und die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit KOH versetzt. Man kocht bis der Niederschlag sich zusammenballt. Dann wird über eine Glasfritte G4 filtriert, das Filtrat mit einem Überschuß von 10 ml konz. H_2SO_4 angesäuert, mit 25 ml $\frac{n}{10}$ Ce(IV)sulfatlösung (Merck) versetzt, aufgekocht und nach dem Abkühlen mit $\frac{n}{10}$ Fe(II)sulfatlösung titriert. Als Indikator werden gegen Ende der Titration zwei Tropfen einer 0,025 molaren Ferroinlösung (Merck) zugesetzt.

A I. 1. c. Reaktionsmedien.

Als Reaktionsmedien wurden perchlorsaure Lösungen (HClO_4 , p.a., Merck, d 1,67) verwendet, die durch Zusatz von $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Riedel de Haen) auf die Ionenstärke $\mu = 1$ gebracht worden waren. Die Lösungen hatten im einzelnen folgende Zusammensetzung:

p_H -Wert	ml HClO_4 (d 1,67) pro Liter Lösung	g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro Liter Lösung
$0,08 \pm 0,02$	87,18	—
$0,19 \pm 0,02$	63,16	38,7
$0,35 \pm 0,02$	40,47	75,3
$0,62 \pm 0,02$	20,92	106,8

Die p_H -Werte wurden mit dem Philips- p_H -Meter GM 4491 mit Glaselektrode Philips GM 4241 und Kalomelvergleichselektrode Philips GM 4242 kontrolliert. Als p_H -Standard wurde das Puffertitrisol Merck, $\text{p}_\text{H} 1,00 \pm 0,02$, Glykokoll/Salzsäure verwendet.

Die beschriebenen Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt.

A I. 2. Spektralphotometrische Messungen.

Die Spektren der Gleichgewichtslösungen wurden mit dem Quarzspektralphotometer Unicam SP 500 (Cambridge) mit Thermostatenteil⁴⁶⁾ gemessen. Zwischen 700 m μ und 240 m μ wurden die Extinktionen bei etwa hundert Wellenlängen bestimmt. Wie auch bei den anderen spektralphotometrischen Messungen sind die Extinktionswerte aus den Ergebnissen von je zehn Einzelmessungen gemittelt.

Das Spektrum von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ wurde durch Messung der Extinktionen einer Lösung von $\text{cis-K}[\text{Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ des p_H -Werts 2,97 und der Ionenstärke $\mu = 1$ bei 20,0°C mit dem Unicam Spektralphotometer bestimmt. Dabei wurde die Meßlösung nach kurzer Zeit immer wieder frisch angesetzt, um Unsicherheiten durch den in der vorliegenden Untersuchung studierten Extinktionsabfall möglichst zu vermeiden. Dieser Effekt ist bei dem p_H -Wert der Meßlösung so gering, daß dieses Verfahren anwendbar ist (vergl.⁴⁾).

Ebenfalls mit dem Unicam Spektralphotometer wurden die Spektren von Crox_2^{3-} und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ bestimmt. Im ersten Fall wurden die Extinktionen

einer Lösung von $K_3[Crox_3] \cdot 3 H_2O$ des p_H -Wertes 4,00 bei $20,0^\circ C$ gemessen, im zweiten Fall die einer Lösung von $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3 \cdot 3 H_2O$ (zur Präparation dieser Substanz siehe⁴⁷⁾) vom p_H 0,08 bei $20,0^\circ C$. Der Chromgehalt der $Cr(H_2O)_6^{3+}$ -Lösung wurde durch Titration bestimmt.

Die Lösungen von $Crox_3^{3-}$ und $Cr(H_2O)_6^{3+}$ zeigten während einiger Stunden keine Veränderung ihrer Spektren.

Das Spektrum von $trans-Crox_2(H_2O)_2^-$ wurde aus der zeitlichen Veränderung des Spektrums einer Lösung von $trans-K[CrOX_2(H_2O)_2] \cdot 3 H_2O$ bei $20,0^\circ C$ und p_H 2,97 ermittelt. Für die dazu notwendigen Messungen wurde das selbstregistrierende Beckmann DK 2 Spektralphotometer mit Thermostatenteil benutzt (wegen der Einzelheiten vergl.⁴⁾).

Auf diese Weise wurde auch der für die $trans \rightarrow cis$ -Umlagerung festgestellte isobestische Punkt bei $276 m\mu$ bestimmt.

Zur Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung wurde die zeitliche Veränderung der Extinktion bei $420 m\mu$, $440 m\mu$ und $570 m\mu$ von Lösungen von $cis-Crox_2(H_2O)_2^-$ mit dem Unicam Spektralphotometer gemessen. Aus dem in einem Thermostaten befindlichen Vorratsgefäß wurde unmittelbar vor der Messung die nötige Menge Lösung in Quarzkuvetten überführt und diese sofort in den thermostatisierten Kuvettenhalter des Meßgeräts gebracht. Nach der Messung wurde die Meßlösung verworfen.

A I. 3. Elektrophoretische Untersuchungen.

Mit einem Pherograph nach Wieland-Pfleiderer der Firma L.Hornuth, Heidelberg-Wiesloch, wurden Wanderungssinn und -geschwindigkeit der in einer Gleichgewichtslösung vom Anfangs- p_H -Wert 0,08 nach Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ C$ vorliegenden Ionen im elektrischen Feld bestimmt und verglichen mit den Ergebnissen für Lösungen bekannter Zusammensetzung.

Auf der Startlinie wurden nebeneinander folgende Lösungen aufgetragen:

- 1) $0,01 M Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Riedel de Haen), p_H 1,97, frisch angesetzt,
- 2) $0,01 M cis-K[CrOX_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$, p_H 1,97, frisch angesetzt,
- 3) $0,01 M cis-K[CrOX_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$, Anfangs- p_H -Wert 0,08, nach Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ C$,
- 4) $0,01 M K_3[CrOX_3] \cdot 3 H_2O$, p_H 1,97, frisch angesetzt,
- 5) $0,01 M Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Riedel de Haen) + $0,01 M K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (p.a., Merck), p_H 4,00, fünf Minuten gekocht. Nach dem Erhit-

zen erhält man auf Zusatz von CaCl_2 keinen Oxalatniederschlag mehr. Diese Lösung enthält nach R.E.HAMM und R.E.DAVIS¹⁰⁾ $\text{Crox}(\text{H}_2\text{O})_4^+$.

Bei einer angelegten Spannung von 2400 V war die Laufzeit 15 Minuten. Die in Abb. 5 skizzierten Ergebnisse wurden mehrmals reproduziert. Die Temperatur lag während der Elektrophorese bei den verschiedenen Versuchen zwischen -5° und $+5^\circ\text{C}$.

Als Trägerlösung wurde eine Mischung von 7 ml Pyridin, 100 ml Eisessig und 893 ml Wasser benutzt. Versuche mit 0,01 n HClO_4 oder 0,01 m NaClO_4 -Lösung als Träger ergaben identische Ergebnisse, allerdings waren die Zonen breiter, als die unter Verwendung der Pyridin-Eisessig-Wasser-Mischung erhaltenen.

Zur Entwicklung wurden die Pherogramme zunächst mit 5 %iger wässriger Na_2O_2 -Lösung, danach mit einer 1 %igen Lösung von Benzidin in Eisessig besprüht⁴⁸⁾. Die Zonen der Chromkomplexionen sind durch eine blau-violette Färbung erkennbar.

Ohne diese Entwicklung kann man die Zonen auch durch Fluoreszenz im UV-Licht erkennen.

A I. 4. Versuche mit Ionenaustauschern.

Als Kationenaustauscher wurde Nalcite HCR in der Na^+ -Form (National Aluminate Corp., USA), als Anionenaustauscher Amberlite IRA 411 in der Cl^- -Form (Rohm and Haas Co., USA) verwendet. Es wurden stark saure bzw. stark basische Austauschertypen benutzt, um Komplikationen bei der Adsorption so weit wie möglich zu vermeiden (Carboxylgruppen im Austauscherhars können z.B. für bestimmte Metallionen unter Umständen als Liganden fungieren). Außerdem ist die Austauschkapazität bei stark sauren bzw. stark basischen Harsen über einen größeren p_H -Bereich konstant, während dagegen schwach saure Kationenaustauscher bei hohen p_H -Werten, schwach basische Anionenaustauscher bei niedrigen p_H -Werten maximale Kapazität besitzen.

Der Kationenaustauscher wurde in der Na^+ -Form verwendet, weil allgemein die H^+ -Form stärker dazu neigt, auch Anionen zu adsorbieren. Außerdem wird durch Ionenaustausch an der H^+ -Form infolge der hohen Fremdsalzkonzentration der Gleichgewichtslösungen die Wasserstoffionenkonzentration erhöht, wodurch der Kationenaustausch beeinflusst werden kann.

Testversuche mit dem Anionenaustauscher haben gezeigt, daß die mit der Cl^- -Form erhaltenen Ergebnisse etwas besser reproduzierbar sind

als die Ergebnisse, die mit der ClO_4^- -Form des Austauschers erhalten wurden.

Um eine Störung der Adsorption durch die in den Gleichgewichtslösungen vorliegende hohe Wasserstoffionenkonzentration zu vermeiden, wurden die Lösungen unmittelbar vor dem Austausch mit 2n Natronlauge auf p_H 3 bis 4 gebracht. Eine dadurch bedingte Verschiebung der Gleichgewichtslage in der zum Austausch benötigten kurzen Zeit konnte nicht festgestellt werden (spektralphotometrisch kontrolliert).

Es wurden Säulen aus Jenaer Glas mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Länge von 30 cm benutzt, gefüllt mit 100 ml Hars. Die Ablaufkapillare hatte eine lichte Weite von 0,2 cm. Die theoretische Kapazität der Kationenaustauschersäule betrug 190 Milliäquivalente, die der Anionenaustauschersäule 100 Milliäquivalente.

Zum Austausch wurden 10 ml der zu untersuchenden Gleichgewichtslösung, $c_0 = 0,01 \text{ M Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\mu = 1$, nach Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ\text{C}$, auf p_H 3 bis 4 gebracht und auf die Säule gegeben. Die Tropfgeschwindigkeit betrug ungefähr 2 ml/min.cm^2 . Etwa sechs Minuten nach Zugabe der Natronlauge war der Austausch beendet. Darauf wurde mit 2x25 ml und 2x50 ml Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde zum Durchlauf gegeben. Anschließend wurde der Kationenaustauscher mit 200 ml 3 M NaCl-Lösung, der Anionenaustauscher mit 200 ml 4 n Salzsäure regeneriert.

Testversuche mit frisch angesetzten Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zeigen, daß die Chrombestimmung im Eluat infolge der hohen Konzentration von Cl^- fehlerhaft wird. Versuche, Chrom zur quantitativen Analyse alkalisch zu oxydieren, schlugen fehl. Deshalb wurden die Eluate verworfen und nur in den Durchläufen von Kationen- und Anionenaustauscher Chrom und Oxalat bestimmt.

Die Chrombestimmung erfolgte nach der unter AI.1.b angegebenen Methode. Nur wurde hier als Maßlösung eine ungefähr $\frac{n}{50}$ Fe(II)sulfatlösung verwendet, deren Faktor gegen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (p.a., Merck) eingestellt worden war.

Zur Oxalatbestimmung wurde die Analysenlösung mit 10 ml konz. H_2SO_4 versetzt und mit 10 ml $\frac{n}{10}$ Ce(IV)sulfatlösung aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wurde etwas weniger $\frac{n}{50}$ Fe(II)sulfatlösung mit der Pipette zugegeben als zum Erreichen des Äquivalenzpunktes nötig war. Der Rest wurde aus einer Mikroburette zugetropft. Als Indikator dienten zwei Tropfen einer 0,025 M Ferroinlösung (p.a., Merck), kurz vor dem Endpunkt zugesetzt. Der so bestimmte Verbrauch von Ce(IV) entspricht dem vorhandenen Oxalat, da das ebenfalls oxydierte Chrom durch Fe(II) wieder reduziert wird.

Zur Prüfung der beschriebenen Methoden wurden 10 ml frisch angesetzter 0,01 M Lösungen von $\text{cis-Crox}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ der Ionenstärke $\mu = 1$ und der

p_H -Werte, bei denen die Gleichgewichtseinstellung untersucht wurde, nach Abstumpfen mit Natronlauge über den Kationen- und den Anionenaustauscher filtriert und die Durchläufe in der angegebenen Weise analysiert.

Im Durchlauf des Anionenaustauschers konnte weder Chrom noch Oxalat nachgewiesen werden.

Die im Durchlauf des Kationenaustauschers bestimmte Chrommenge schwankt um etwa 0,5 % bis 1 % um den Sollwert, die Oxalatwerte um etwa 3 %.

Zum qualitativen Nachweis von freiem Oxalat neben komplex gebundenem, wurden zu 10 ml der Lösung, die untersucht werden sollte, 2 ml einer 3 M CaCl_2 -Lösung und zwei Spatelspitzen Ammoniumacetat zugesetzt. Darauf wurde unter Rühren Natronlauge bis zum p_H 5 zugetropft. Bei Anwesenheit von freiem Oxalat bildete sich um jeden Tropfen Natronlauge sofort eine deutliche Trübung. Auf Zugabe von 2 n Essigsäure verschwand der entstandene Niederschlag nicht.

Aus frisch angesetzten Lösungen von $\text{cis-Cro}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ wurde bei Blindversuchen kein Niederschlag erhalten.

A I. 5. Polarographische Untersuchungen.

Die in Abschnitt II.4 diskutierten Polarogramme wurden mit dem Metrohm-Polarecord E 261 R mit Polarographierstand E 354 für Rapidpolarographie aufgenommen.

Die angegebenen Halbwellenpotentiale wurden als Potential der halben Grenzstromhöhe aus dem Polarogramm und außerdem aus der Lage der Maxima der differenzierten polarographischen Kurve gegen die angelegte Spannung erhalten.

Lösungen, die insgesamt 0,01 Mol der zu bestimmenden Chromkomplexe pro Liter bei der Ionenstärke $\mu = 1$ enthielten (Gleichgewichtslösungen), wurden unmittelbar vor der Aufnahme der Polarogramme 1:10 verdünnt. Die Konzentration der interessierenden Substanz bei frisch angesetzten Testlösungen war 0,001 M bei einer Ionenstärke $\mu = 0,1$. Die als Reaktionsmedien für die Gleichgewichtseinstellung benutzten Lösungen von $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ lieferten den notwendigen Zusatzelektrolyten.

Alle Polarogramme wurden zwischen 0 V und -1,2 V bei einer Stromempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ A/mm gegen die Ag/AgCl-Elektrode gemessen. Die Tropfkontrollvorrichtung arbeitete mit 5 Impulsen/sec bei der Impulsstärke 7.

ANHANG II. BEISPIELE.

A II. 1. Zu den Ionenaustauschversuchen.

Analysierte Lösung: $p_H = 0,08 \pm 0,02$,
 $c_0 = 0,01 \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$,
 $\mu = 1$,

Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ\text{C}$.

	Durchlauf des Anionenaustauschers		Durchlauf des Kationenaustauschers	
	Cr in mg/10 ml	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in mg/10 ml	Cr in mg/10 ml	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in mg/10 ml
1)	3,71	6,82	1,00	10,6
2)	3,83	6,76	0,94	11,8
3)	4,09	6,76	1,23	10,9
4)	4,03	6,30	1,20	10,4
5)	3,75	6,14	1,12	11,6
6)	4,10	6,71	0,99	11,8
7)	3,85	6,09	1,25	11,4
Mittelwert: (Fehler: durchschnittl. Fehler des Mittelwerts)	3,91 $\pm 0,05$	6,51 $\pm 0,11$	1,10 $\pm 0,04$	11,2 $\pm 0,2$

A II. 2. Ergebnisse der Berechnung von $\bar{\epsilon}_{\text{ox}}$ für einige Wellenlängen.

Im folgenden sind für einige Wellenlängen die $\bar{\epsilon}_{\text{ox}}$ -Werte zusammengestellt, die nach (2), Abschn. IV, aus den für Gleichgewichtslösungen der p_H -Werte 0,08, 0,19, 0,35 und 0,62 bestimmten Extinktionen und Konzentrationen erhalten werden. Die für E und c_{ox_2} angegebenen Werte beziehen sich auf Lösungen der Anfangskonzentration $c_0 = 0,01 \text{ M}$ an cis-Cro $\text{x}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ der Ionenstärke $\mu = 1$ nach Gleichgewichtseinstellung bei $20,0^\circ\text{C}$. c_{ox_2} wurde durch Ionenaustausch bestimmt (vergl. IV.1.b).

Für den Mittelwert $\bar{\epsilon}_{\text{ox}}$ ist als Maß für die Schwankungen der Einzelwerte der durchschnittliche Fehler angegeben.

Wellen- länge (μ)	ξ_{ox_2}	$p_H=0,08\pm0,02$ $c_{ox_2}=(0,0021 \pm 0,0001)m$		$p_H=0,19\pm0,02$ $c_{ox_2}=(0,0029 \pm 0,0001)m$		$p_H=0,35\pm0,02$ $c_{ox_2}=(0,0040 \pm 0,0002)m$		$p_H=0,62\pm0,02$ $c_{ox_2}=(0,0063 \pm 0,0002)m$		ξ_{ox}
		E	ξ_{ox}	E	ξ_{ox}	E	ξ_{ox}	E	ξ_{ox}	
630	18,0	0,123	10,8	0,128	10,7	0,135	10,5	0,152	10,5	10,6 $\pm$ 0,1
610	31,5	0,208	18,0	0,217	17,7	0,230	17,3	0,262	17,3	17,6 $\pm$ 0,2
590	44,5	0,299	26,1	0,314	26,1	0,334	26,0	0,374	25,4	25,9 $\pm$ 0,1
570	53,0	0,364	32,0	0,381	32,0	0,412	33,3	0,457	33,2	32,6 $\pm$ 0,3
550	50,6	0,370	33,4	0,383	33,2	0,404	33,7	0,441	33,0	33,3 $\pm$ 0,1
530	38,5	0,297	27,3	0,305	27,2	0,321	27,8	0,343	27,0	27,3 $\pm$ 0,1
510	24,4	0,196	18,4	0,199	18,0	0,209	18,5	0,220	17,8	18,2 $\pm$ 0,1
490	15,0	0,126	11,9	0,129	12,0	0,132	12,0	0,137	11,4	11,8 $\pm$ 0,1
470	19,3	0,148	13,5	0,151	13,4	0,156	13,2	0,170	13,0	13,3 $\pm$ 0,1
450	36,2	0,266	24,1	0,274	23,8	0,286	23,5	0,315	23,5	23,7 $\pm$ 0,1
430	61,2	0,414	36,1	0,439	36,9	0,469	37,3	0,520	36,2	36,6 $\pm$ 0,2
410	68,0	0,440	37,6	0,468	38,2	0,501	38,2	0,569	38,1	38,0 $\pm$ 0,1
390	46,8	0,306	26,3	0,330	27,3	0,350	27,2	0,389	25,4	26,6 $\pm$ 0,4
370	17,9	0,127	11,3	0,135	11,7	0,142	11,7	0,154	11,1	11,5 $\pm$ 0,1
350	5,3	0,034	2,9	0,035	2,8	0,036	2,5	0,043	2,7	2,7 $\pm$ 0,1
332	4,7	0,021	1,4	0,025	1,5	0,027	1,3	0,037	1,9	1,5 $\pm$ 0,1
312	53,0	0,165	6,8	0,218	9,0	0,273	10,2	0,372	10,3	9,1 $\pm$ 0,6
290	264	1,08	67	1,29	73	1,48	70	1,99	89	75 $\pm$ 4
270	637	3,12	225	3,52	235	4,00	242	4,99	265	242 $\pm$ 6
250	699	3,99	319	4,38	331	4,73	322	5,61	327	325 $\pm$ 2

A II. 3. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_c^- .

Nach (55), Abschn. V.3, wird die Geschwindigkeitskonstante k_c^- für die Gleichgewichtseinstellung in einer Lösung von ursprünglich 0,01 Mol cis-Crox₂(H₂O)₂ pro Liter bei p_H 0,08 $\pm$ 0,02, der Ionenstärke $\mu = 1$ und der Reaktionstemperatur 20,0 $\pm$ 0,1°C berechnet.

$$\begin{aligned} \text{Es ist } a_H &= 0,832 \pm 0,039 \text{ m,} \\ c_o &= 0,01 \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ m,} \\ F &= 4,3 \cdot 10^{-3}, \\ K_{c(g)} &= (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}, \\ K_{1c} &= (7,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} [\text{mol.l}^{-1}], \\ K_{2c} &= (14,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} [\text{mol.l}^{-1}]. \end{aligned}$$

Am Kopf der Tabelle wird

$$(K_{c(g)} - F) \cdot (E' - c_o \xi_{ox_2}) - 2 \cdot K_{c(g)} \cdot c_o \cdot (\xi_{ox} - \xi_{ox_2})$$

als r,

$$(K_{c(g)} + F) \cdot (E' - c_o \xi_{ox_2}) - 2 \cdot K_{c(g)} \cdot c_o \cdot (\xi_{ox} - \xi_{ox_2})$$

als s bezeichnet.

t (Stunden)	E'	r	s	$\frac{r}{s}$	$\log \frac{r}{s}$	$\frac{2,303}{t \cdot a_H \cdot F}$	k_c^-
----------------	----	---	---	---------------	--------------------	-------------------------------------	---------

$$420 \text{ min: } \xi_{ox_2} = 69,9 \pm 0,2; \xi_{ox} = 39,2 \pm 0,5; \xi_{ox} - \xi_{ox_2} = -30,7;$$

$$2 \cdot K_{c(g)} \cdot c_o \cdot (\xi_{ox} - \xi_{ox_2}) = -1,6578 \cdot 10^{-3}$$

24	0,657	$1,7250 \cdot 10^{-3}$	$1,3638 \cdot 10^{-3}$	1,265	0,10209	26,725	(2,73)
48	0,642	$1,7490 \cdot 10^{-3}$	$1,2588 \cdot 10^{-3}$	1,389	0,14270	13,363	(1,91)
72	0,630	$1,7682 \cdot 10^{-3}$	$1,1748 \cdot 10^{-3}$	1,505	0,17754	8,9084	1,58
96	0,612	$1,7970 \cdot 10^{-3}$	$1,0488 \cdot 10^{-3}$	1,713	0,23376	6,6813	1,56
144	0,587	$1,8370 \cdot 10^{-3}$	$0,8738 \cdot 10^{-3}$	2,102	0,32263	4,4542	1,44
192	0,565	$1,8722 \cdot 10^{-3}$	$0,7198 \cdot 10^{-3}$	2,601	0,41514	3,3407	1,39
240	0,548	$1,8994 \cdot 10^{-3}$	$0,6008 \cdot 10^{-3}$	3,161	0,49982	2,6725	1,34
291	0,528	$1,9314 \cdot 10^{-3}$	$0,4608 \cdot 10^{-3}$	4,191	0,62232	2,2042	1,37
336	0,517	$1,9490 \cdot 10^{-3}$	$0,3838 \cdot 10^{-3}$	5,078	0,70569	1,9090	1,35
386	0,508	$1,9634 \cdot 10^{-3}$	$0,3208 \cdot 10^{-3}$	6,120	0,78675	1,6617	1,31
480	0,491	$1,9906 \cdot 10^{-3}$	$0,2018 \cdot 10^{-3}$	9,864	0,99405	1,3363	1,33
578	0,476	$2,0146 \cdot 10^{-3}$	$0,0968 \cdot 10^{-3}$	20,81	1,31827	1,1097	1,46

t (Stunden)	$\bar{x}'$	r	s	$\frac{r}{s}$	$\log \frac{r}{s}$	$\frac{2,303}{t \cdot \bar{x}' \cdot P}$	k_o^-
----------------	------------	---	---	---------------	--------------------	--	---------

$$440 \text{ mm: } \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2} = 50,7 \pm 0,2; \bar{\epsilon}_{\text{ox}} = 30,7 \pm 0,4; \bar{\epsilon}_{\text{ox}} - \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2} = -20,0;$$

$$2 \cdot K_{\text{c}(\text{g})} \cdot c_{\text{o}} \cdot (\bar{\epsilon}_{\text{ox}} - \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2}) = -1,0800 \cdot 10^{-3}$$

24	0,482	$1,1200 \cdot 10^{-3}$	$0,9050 \cdot 10^{-3}$	1,238	0,09272	26,725	(2,48)
48	0,472	$1,1360 \cdot 10^{-3}$	$0,8350 \cdot 10^{-3}$	1,360	0,13354	13,363	(1,78)
72	0,465	$1,1472 \cdot 10^{-3}$	$0,7860 \cdot 10^{-3}$	1,460	0,16435	8,9084	1,46
96	0,453	$1,1664 \cdot 10^{-3}$	$0,7020 \cdot 10^{-3}$	1,662	0,22063	6,6813	1,47
144	0,432	$1,2000 \cdot 10^{-3}$	$0,5550 \cdot 10^{-3}$	2,162	0,33486	4,4542	1,49
192	0,417	$1,2240 \cdot 10^{-3}$	$0,4500 \cdot 10^{-3}$	2,720	0,43457	3,3407	1,45
240	0,406	$1,2416 \cdot 10^{-3}$	$0,3730 \cdot 10^{-3}$	3,329	0,52231	2,6725	1,40
291	0,395	$1,2592 \cdot 10^{-3}$	$0,2960 \cdot 10^{-3}$	4,254	0,62880	2,2042	1,39
336	0,386	$1,2736 \cdot 10^{-3}$	$0,2330 \cdot 10^{-3}$	5,466	0,73767	1,9090	1,41
386	0,381	$1,2816 \cdot 10^{-3}$	$0,1980 \cdot 10^{-3}$	6,473	0,81110	1,6617	1,35
480	0,370	$1,2992 \cdot 10^{-3}$	$0,1210 \cdot 10^{-3}$	10,74	1,03100	1,3363	1,38
578	0,360	$1,3152 \cdot 10^{-3}$	$0,0510 \cdot 10^{-3}$	25,79	1,41145	1,1097	1,57

$$570 \text{ mm: } \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2} = 53,0 \pm 0,2; \bar{\epsilon}_{\text{ox}} = 32,6 \pm 0,4; \bar{\epsilon}_{\text{ox}} - \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2} = -20,4;$$

$$2 \cdot K_{\text{c}(\text{g})} \cdot c_{\text{o}} \cdot (\bar{\epsilon}_{\text{ox}} - \bar{\epsilon}_{\text{ox}_2}) = -1,1016 \cdot 10^{-3}$$

24	0,507	$1,1384 \cdot 10^{-3}$	$0,9406 \cdot 10^{-3}$	1,210	0,08279	26,725	(2,21)
48	0,496	$1,1560 \cdot 10^{-3}$	$0,8636 \cdot 10^{-3}$	1,339	0,12678	13,363	(1,69)
72	0,486	$1,1720 \cdot 10^{-3}$	$0,7936 \cdot 10^{-3}$	1,477	0,16938	8,9084	1,51
96	0,472	$1,1944 \cdot 10^{-3}$	$0,6956 \cdot 10^{-3}$	1,717	0,23477	6,6813	1,57
144	0,452	$1,2264 \cdot 10^{-3}$	$0,5556 \cdot 10^{-3}$	2,207	0,34380	4,4542	1,53
192	0,439	$1,2472 \cdot 10^{-3}$	$0,4646 \cdot 10^{-3}$	2,684	0,42878	3,3407	1,43
240	0,428	$1,2648 \cdot 10^{-3}$	$0,3876 \cdot 10^{-3}$	3,263	0,51362	2,6725	1,37
291	0,417	$1,2824 \cdot 10^{-3}$	$0,3106 \cdot 10^{-3}$	4,129	0,61584	2,2042	1,36
336	0,408	$1,2968 \cdot 10^{-3}$	$0,2476 \cdot 10^{-3}$	5,237	0,71908	1,9090	1,37
386	0,400	$1,3096 \cdot 10^{-3}$	$0,1916 \cdot 10^{-3}$	6,835	0,83474	1,6617	1,39
480	0,389	$1,3272 \cdot 10^{-3}$	$0,1146 \cdot 10^{-3}$	11,58	1,06371	1,3363	1,42
578	0,380	$1,3416 \cdot 10^{-3}$	$0,0516 \cdot 10^{-3}$	26,00	1,41497	1,1097	1,57

Mittelwert: $\bar{k}_o^- = 1,43 \pm 0,01 \text{ [h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l]} \text{. (Die eingeklammerten Werte der Anfangsperiode wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.)}$

Es ist der durchschnittliche Fehler des Mittelwertes angegeben.

Am 10. Juli 1932 wurde ich, Walter Tausch, als Sohn des Bahnbeamten Emil Tausch und seiner Ehefrau Valerie, geb. Loos, in Teplitz-Schönau (Tschechoslowakei) geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Turn bei Teplitz-Schönau wurde ich 1942 in die Oberschule für Jungen in Teplitz-Schönau aufgenommen.

Im Februar 1946 mußte ich mit meinen Eltern die Tschechoslowakei verlassen und kam nach Seulberg bei Bad Homburg v.d.H.

Im März 1952 bestand ich an der Kaiserin Friedrich Schule in Bad Homburg v.d.H. die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1952/53 wurde ich zum Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main zugelassen. Am 15. Juni 1956 bestand ich an dieser Universität die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1958 das Hauptexamen. Im Dezember 1959 konnte ich die unter der Leitung von Herrn Priv.Doiz.Dr.H.L.Schläfer am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität ausgeführte Diplomarbeit abschließen.

Die Dissertation wurde ebenfalls unter der Leitung von Herrn Priv. Doz.Dr.H.L.Schläfer angefertigt.

Am 26. August 1959 heiratete ich meine Frau Gisela, geb. Bingel. Seither wohne ich in Bad Homburg v.d.H. Am 1. Juli 1960 wurde unser Sohn Stephan geboren.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr.H.L.Schläfer, bin ich für seine vielfältigen Bemühungen, die vorliegende Arbeit zu fördern, zu tiefem Dank verpflichtet.

In gleicher Weise bin ich meinen Eltern und meiner Frau verpflichtet, die manche Entbehrung auf sich nahmen und damit letztlich diese Arbeit ermöglichten.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Herrn Professor Dr.H.Hartmann, habe ich dafür zu danken, daß die vorliegende Untersuchung mit den Mitteln des Instituts ausgeführt werden konnte.

Weiter danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

